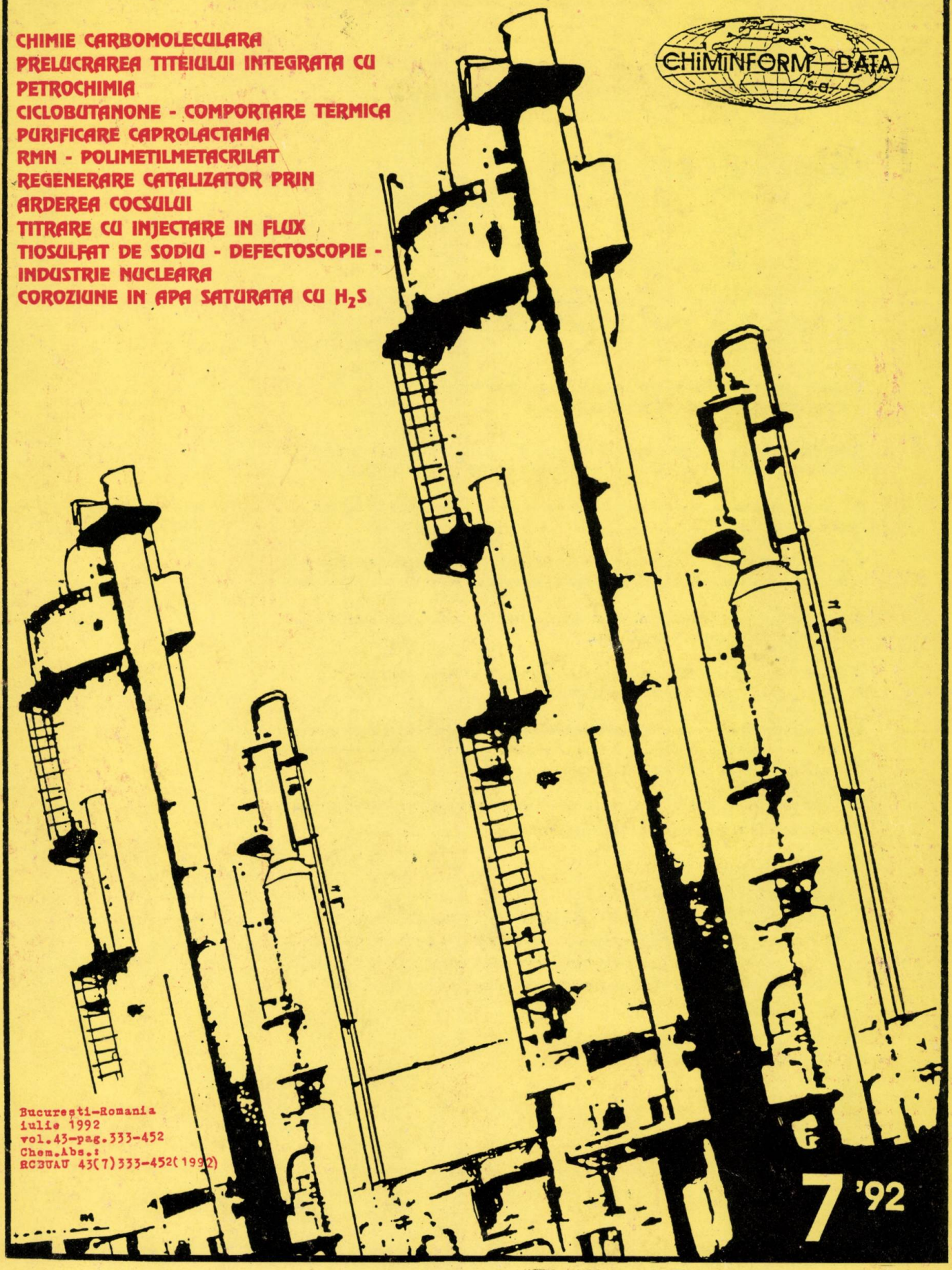
E 1446

CHIMIE CARBOMOLECULARA
PRELUCRAREA TITEIULUI INTEGRATA CU PETROCHIMIA
CICLOBUTANONE - COMPORTARE TERMICA
PURIFICARE CAPROLACTAMA
RMN - POLIMETILMETACRILAT
REGENERARE CATALIZATOR PRIN ARDEREA COCSULUI
TITRARE CU INJECTARE IN FLUX
TIOSULFAT DE SODIU - DEFECTOSCOPIE - INDUSTRIE NUCLEARA
COROZIUNE IN APA SATURATA CU H_2S

CHIMINFORM DATA

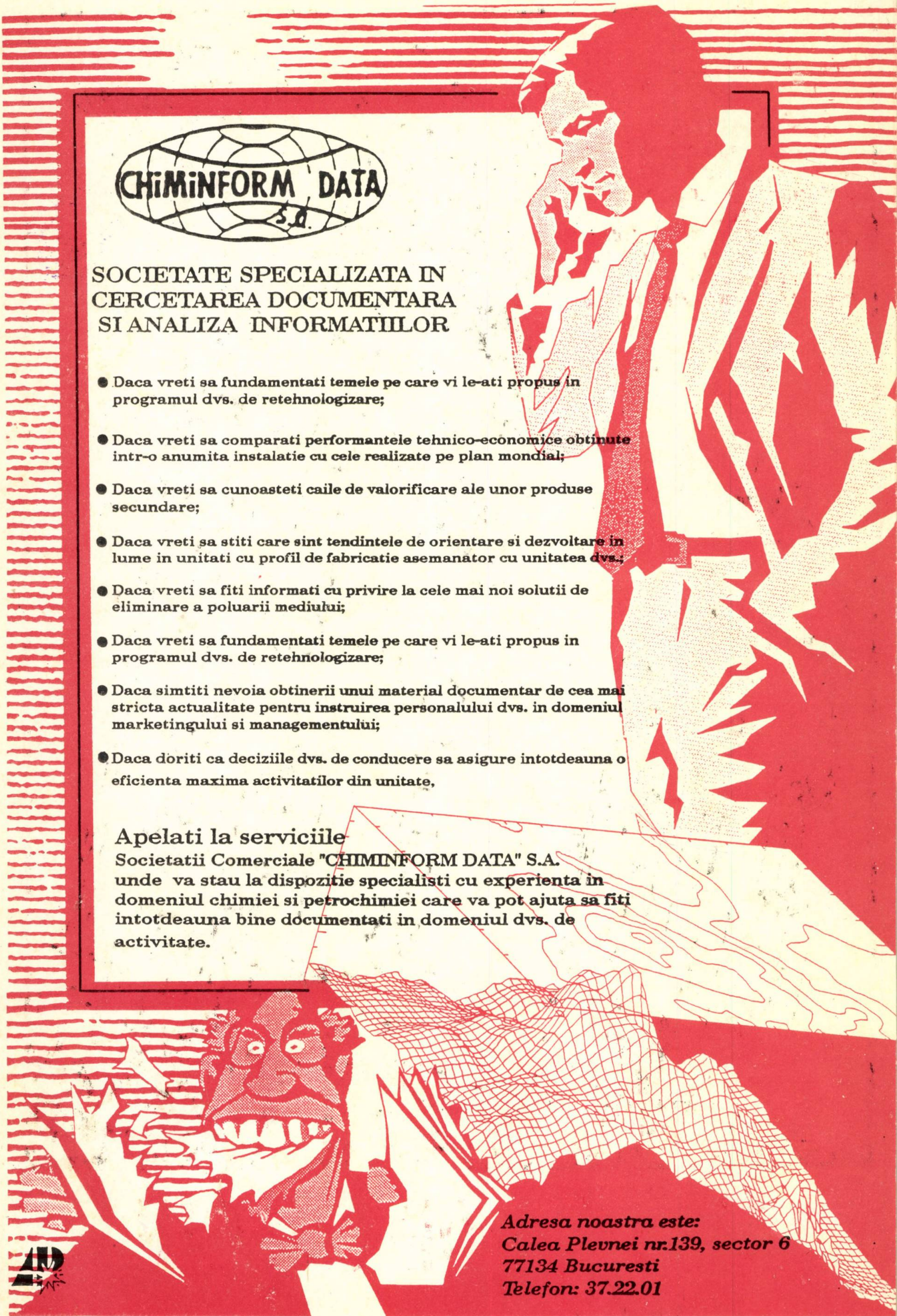


Bucuresti-Romania
iulie 1992
vol.43-pag.333-452
Chem.Abs.:
RCBUAU 43(7)333-452(1992)

7 '92

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949



SOCIETATE SPECIALIZATA IN CERCETAREA DOCUMENTARA SI ANALIZA INFORMATIILOR

- Daca vreti sa fundamentati temele pe care vi le-ati propus in programul dvs. de retehnologizare;
- Daca vreti sa comparati performantele tehnico-economice obtinute intr-o anumita instalatie cu cele realizate pe plan mondial;
- Daca vreti sa cunoasteti caile de valorificare ale unor produse secundare;
- Daca vreti sa stiti care sint tendintele de orientare si dezvoltare in lume in unitati cu profil de fabricatie asemanator cu unitatea dvs.;
- Daca vreti sa fiti informati cu privire la cele mai noi solutii de eliminare a poluarii mediului;
- Daca vreti sa fundamentati temele pe care vi le-ati propus in programul dvs. de retehnologizare;
- Daca simtiti nevoia obtinerii unui material documentar de cea mai stricta actualitate pentru instruirea personalului dvs. in domeniul marketingului si managementului;
- Daca doriti ca deciziile dvs. de conducere sa asigure intotdeauna o eficienta maxima activitatilor din unitate,

Apelati la serviciile

Societatii Comerciale "CHIMINFORM DATA" S.A. unde va stau la dispozitie specialisti cu experienta in domeniul chimiei si petrochimiei care va pot ajuta sa fiti intotdeauna bine documentati in domeniul dvs. de activitate.

Adresa noastra este:
Calea Plevnei nr.139, sector 6
77134 Bucuresti
Telefon: 37.22.01

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL ÎNVĂŢĂMÎNTULUI ŞI ŞTIINŢEI
Departamentul Ştiinţei

Bucureşti • România

REVISTA DE CHIMIE

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

BADEA FLORIN, BAIULESCU G. EMIL, BĂNCILĂ VIRGILIU, BRANIŞTE GHEORGHE, DUMITRU VALENTIN, GHEORGHIU MIRCEA, HAIDUC IONEL, JINESCU VALERIU, MARGHITA DUMITRU, MĂGUREANU ADRIAN, MARCEAN MIHAI, MOTOIU MIHAI, PARASCHIV MIHAI, POPA OLIVIU, PREJMEREANU IOAN, VÎLCU RODICA, VLĂDEA RADU, ZGÎIA ION, ZUGRĂVESCU PAUL

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

iulie 1992
vol. 43, pag. 333 – 452
Chem. Abs.:
RCBUAU 43 (7) 333 – 452 (1992)

7

M. FLORESCU	337 – 345	O nouă disciplină în chimie. Chimia carbomoleculară
A. STOICA şi G. IVĂNUŞ	346 – 351	Un nou concept privind restructurarea industriei de prelucrare a ţiţeiului şi a petrochimiei
R. CHÚJÓ	352 – 365	Dependenţa de frecvenţă a parametrilor RMN în polimetacrilatul de metil
R. VÎLCU, M. GHEORGHIU, I. CIOCĂZANU, V. MELTZER, L. PÎRVULESCU şi M. MIHAI	366 – 371	Studiul prin analiza termică a unor derivaţi de 2-t-butil-2-cianociclobutanone
C. STRĂTULĂ, T. MIHAI, I. CHEŢA şi F. OPREA	372 – 381	Studiul comparativ al purificării caprolactamei cu doi solvenţi. I. Studiul echilibrului lichid- lichid
O. FLOAREA şi R. DIMA	382 – 385	Valorificarea minereurilor de sulf. II. Arderea concentratelor de sulf în strat fluidizat
G. BOZGA şi M. IONESCU	386 – 389	Politici de operare la regenerarea straturilor de catalizator prin arderea cocsului
N. PARASCHIV şi V. CÎRTOAJE	390 – 397	Sistem automat evoluat pentru procesul de separare a propenei de chimizare. II. Implementarea industrială
A. F. DĂNEŢ	398 – 401	Dispozitiv şi metodă de titrare rapidă prin injectare în flux
T. ŞTEFAN	402 – 404	Analiza ionilor de cadmiu şi plumb prin DPP. Studiu asupra puterii de rezoluţie a metodei
V. DUMITRESCU, C. CAZACU şi N. DUMITRESCU	405 – 408	Studiul spectrometric pentru determinarea mercurului din soluţii apoase şi precipitate cu conţinut mare de fier
G. BORBALA şi E. R. DUSCHKA	409 – 413	Tiosulfatul rezidual de pe materialele fotosensibile prelucrate - condiţie de calitate în controlul defectoscopic al produselor destinate industriei nucleare
M. PĂUNESCU şi M. RENERT	414 – 419	Calculul asamblărilor cu flanşe pentru presiuni mici şi medii, lucrînd în condiţii de oboseală oligociclică
M. V. POPA	420 – 423	Coroziunea unor oţeluri în apă saturată cu hidrogen sulfurat

Biotehnologie 424 ● Documentare 446 ● Conjunctură economică 435 ● Cronică 451 ● Informaţii tehnico–ştiinţifice 442 ● Marketing–management 430 ● Recenzii 371, 429

INHALT

M.FLORESCU

Eine neue Disziplin der Chemie/ Die karbomolekulare Chemie 337

A.STOICA, G.IVĂNUŞ

Ein neues Konzapt betreffend die Wiedergestaltung der Erölbearbeitungsindustrie und der Petrochemie 346

R.CHÛJÔ

Abbängigkeit der NMR Parameter in Polymethakrylsäuremetylester 352

R.VÎLCU, M.GHEORGHIU, I.CIOCĂZANU, V.MELTZER, L.PÎRVULESCU şi M. MIHAI

Studium einiger 2-t-butyl-2-Ziancyclobutanonderivate anhand der thermischen Analyse 366

C.STRĂTULĂ, T.MIHAI, I. .CHEŢA, F.OPREA

Vergleichsstudium der Reinigung des Kaprolaktams mit zwei Lösungmitteln. I. Studium betreffend das flussig-flussig Gleichgewichts 372

O.FLOREA, R.DIMA

Auswertung der Schwefelerze. II. Brennung der Schwefelkonzentrate im Flie3bett 382

G.BOZGA, M.IONESCU

Vorgangsmöglichkeiten bei der Regeneration der Katalysatorschichten durch Koksverbrennung 386

N.PARASCHIV, V.CÎRTOAJE

Automatisches, bewertetes System für den Trennungsprozess des Chemisierunspropens.II. Einführung in die Industrie 390

A.F.DĂNEŢ

Einrichtung und Methode zur Schnelltitration durch Flie3einspritzen 398

T.ŞTEFAN

Analyse betreffend die Cadmium-un Bleilonen durch DRR. Studium betreffend die Resolutionskraft der Methode 402

V.DUMITRESCU, C.CAZACU, N.DUMITRESCU

Spektrometrisches Studium zur bestimmung des Quecksilbers aus Wasserlösungen und Niederschlägen mit gro3em Eiseninhalt 405

SOMMAIRE

M.FLORESCU

Une nouvelle discipline en chimie. La chimie carbomoléculaire. 337

A.STOICA, G.IVĂNUŞ

Un nouveau concept concernant la restructuration de l'industrie de traitement du pétrole et de la pétrochimie 346

R.CHÛJÔ

Dépendence de fréquence des paramètres RMN en polyméthacrylate de méthyle 352

R.VÎLCU, M.GHEORGHIU, I.CIOCĂZANU, V.MELTZER, L.PÎRVULESCU şi M. MIHAI

Etude par analyse thermique de quelques dérivés de 2-t-butyl-2-cianocyclobutanones 366

C.STRĂTULĂ, T.MIHAI, I.CHEŢA, F.OPREA

Etude comparative de la purification de la caprolactame à deux solvents. I.Etude de l'équilibre liquide-liquide 372

O.FLOAREA, R.DIMA

Valorisation des minérais de soufre. II. Combustion des concentrats de soufre en lit fluidisé 382

G.BOZGA, M.IONESCU

Modes d'opération à la régénération des lits de catalyseur par la combustion du coke 386

N.PARASCHIV, V.CÎRTOAJE

Sustème automatique évalué pour le processus de séparation de la propène obtenue chimiquement. II. Implementation industrielle 390

A.F.DĂNEŢ

Dispositif et méthode de titrage rapide par injection en flux 398

T.ŞTEFAN

Analyse des lons de cadmium el plomb par DPP. Etude sur le pouvoir de résolution de la méthode 402

V.DUMITRESCU, C.CAZACU, N.DUMITRESCU

Etude spectrométrique pour la détermination du mercure des solutions aqueuses et des précipités à grand contenu de fer 405

G.BORBALA, E.R.DUSCHKA

Triosulfatabfalle von photoempfindlichen Materialien welchew bearbeitet wurden-eine Qualitätsbedingung bei der defektoskopischen Kontrolle der Produkte für die Kernindustrie 409

M.PĂUNESCU, M.RENERT

Bestimmung der Flanschaufstellungen für kleine und mittlere Drücke, indem man unter Bedingungen der oligozyklischen Ermüdung arbeitet. 414

M.V.POPA

Korrosion einiger Stähle in mit Schwfelwasserstoff gesättigtem Wasser 420

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

G.BORBALA, E.R.DUSCHKA

Tiosulfate résiduaire des matières photosensibles traitées - condition de qualité dans le contrôle défectoscopique des produits destinée à l'industrie nucléaire 409

M.PĂUNESCU, M.RENERT

Calcul des assemblages à flaches pour des pressions petites et moyennes, en travaillent en conditions de fatique oligocyclique 414

M.V.POPA

Corrosion de quelques aciers en eau saturée à hydrogène sulfuré 420

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

CONTENTS

M. FLORESCU

A New Discipline of Chemistry. The Carbomolecular Chemistry 337

STOICA, G. IVĂNUŞ

A New Concept on Crude Oil Processing and Petrochemical Industry Restructuring 346

R. CHÜJÖ

Frequency Dependence of the RMN Parameters in the Methyl Polymethacrylate 352

R. VÎLCU, , M.GHEORGHIU, I.CIOCĂZANU, V.MELTZER, L.PÎRVULESCU şi M. MIHAI

Thermal Analysis Study of Several 2-t-Butyl-2-Clanocyclobutanone 366

C. STRĂTULĂ, T. MIHAI, I. CHETA, F. OPREA

Comparative Study on Caprolactum Purification with Two Solvents I. Liquid-Liquid Equilibrium Study 372

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Новая дисциплина в химии. Карбомолекулярная химия 337

А. СТОЙКА и Г. ИВЭНУШ

Новое понятие в перевустройстве нефтепереработки и нефтехимической промышленности 346

Р. КХУЖО

Частотная зависимостъ параметров ЯМР полиметакрилата метила 352

Р. ВЫЛКУ, М. ГЕОРГИУ, И. ЧИОКЭЗАНУ, В. МЕЛЧЕР, Л. ПЫРВУЛЕСКУ и М. МИХАЙ

Изучение термическим анализом некоторых производных 2—I—бутил—2—цианоциклобутанон 366

К. СТРЭТУЛЭ, Т. МИХАЙ, И. КЕЦА и Ф. ОПРЯ

Сравнителъное исследование очищения капролактама двумя растворителями. I Рассмотрение равновесия жидкость—жидкость 372

O. FLOAREA, R. DIMA

Sulphur Ore Higher Processing II. Fluidized Bed Sulphur Concentrates Burning 382

G. BOZGA, M. IONESCU

Operating Policies in Catalyst Beds Regenaration by Coke Burning 386

N. PARASCHIV, V. CÎRTOAJE

Evaluated Automated System for the Chemical Processing Propene Separation Process II. Industrial Implementation 390

A. F. DANET

Method and Device for the Rapid Titration by Direct Flow Injection 398

T. ŞTEFAN

DPP Analysis of the Cadmium and Lead Ions. Study on the Method Resolution Power 402

V. DUMITRESCU, C. CAZACU, N. DUMITRESCU

Spectrometric Study for Mercury Determination in High Iron Content Precipitates and Aqueous Solutions 405

G. BORBALA, E. R. DUSCHKA

Residual Thiosulphate on the Processed Photosensitive Materials-Quality Condition in the Defectoscopic Control of the Products Destined to the Nuclear Industry 409

M. PĂUNESCU, M. RENERT

Flange Assembling Calculations for Low and Medium Pressures, under Oligocyclic Fatigue Conditions 414

M. V. POPA

Steel Corrosion in Hydrogen Sulphide-Saturated Water 420

О. ФЛОАРЯ и Р. ДИМА

Освоение серной руды. II Сгорание серных концентратов в кипящем слое 382

Г. БОГЗА и М. ИОНЕСКУ

Способы действия в восстановлении слоёв катализаторов сгоранием кокса 386

К. ПАРАСКИВ и В. КЫРТОАЖЭ

Автоматическая система оценки процесса отделения пропена химизации. II. Промышленное внедрение 390

А. ДЭНЕЦ

Устройство и метод быстрого титрования вдуванием в поток 398

Т. ШТЕФАН

Анализ ионов кадмия и свунца через ДПП. Рассмотрение решительной мощности метода 402

В. ДУМИТРЕСКУ, К. КАЗАКУ и К. ДУМИТРЕСКУ

Спектрометрическое рассмотрение определения ртути водных растворов, осаждаемые большим количеством железа 405

Г. БОРБАЛЕ и Е.Р. ДУШКА

Остатчный тиосульфат отработанных светочувствительных веществ. Качественное условие дефектоскопического контроля веществ ядерной промышленности 409

М. ПЭУНЕСКУ и М. РЕНЕРТ

Расчёт фланцевых монтирований слабых и средних давлений, функционируемые в условии олигоциклического утомления 414

М.В. ЛОПА

Коррозия в насыщенной воде у стали сернистым водородом 420

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

Желающие вступить в переписку авторами могут обращаться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România

MIHAIL FLORESCU

O nouă disciplină în chimie

Chimia carbomoleculară

CZ : 66.095

In the 80's, a new branch in the carbon chemistry was outlined, when the research laboratories have obtained the first carbomolecules, that is the Carbomolecular Chemistry. Discovered for the first time in the interstellar matter, in 1985, Kroto and Smalley succeed to obtain the first quantities - of the milligramme order of magnitude - that made possible to find out the carbon atoms number for each molecule, i.e. the prevailing C_{60} and to a lesser extent C_{70}, and to determine the polyhedron geometric structure. C_{60} is an icosahedron having 32 faces, 12 pentagons and 18 hexagons. The C_n carbomolecules, vhere n goes from 20, unstable, to 240 carbon atoms, having closed, spherical, stable forms of a cagemolecule type and different geometric structures.

The Americans called these molecules buckminster-fullerene, the French people shortened their name to fullerene, but a specific chemical name is more adequate, and that's why we called them carbomolecules and the new branch the carbomolecular chemistry. Since their applications proved to be very important both the research and applications developed at a high speed. The carbomolecular chemistry will succeed to bring into being high quality products for the top techniques, even in the 90's and also in the next millenium.

Pînă în anul 1985 erau cunoscute două forme alotropice de cristalizare a carbonului: grafitul şi diamantul [1]. Între anii 1973-1985 în experienţe de laborator s-au obţinut primele molecule de cristalizare alotropică ale carbonului, într-o nouă structură mult diferită de primele două existente în stare naturală. Caracteristicile surprinzătoare ale moleculelor realizate au determinat o rapidă cursă de cercetări ştiinţifice şi experimentări tehnologice. În numai cinci ani de la semnalarea existenţei noilor molecule (1985) pînă la prima producţie (1990) în cantităţi minime, de ordinul mg obţinute prin cercetări interdisciplinare şi multinaţionale, expresie vie a caracterului universal al ştiinţei şi tehnologiei, s-a conturat această nouă disciplină în chimie.

Dar iată cum s-a desfăşurat acest proces plin de învăţăminte şi rezultate.

Astfel, D.A. Bochvar şi E.G. Galperi de la Institutul de legături elementare organice al Academiei de Ştiinţe din Moscova prezintă o comunicare" Despre sisteme ipotetice: carbododecaedre, s-icosaedre şi carbo-s-icosaedre" [2], pornind de la Arhimede, care a stabilit cu aproximaţie că sfera trunchiată a icosaedrului cu 12 pentagoane şi 20 de hexagoane, avînd 60 de vîrfuri şi 92 de muchii, stabilesc ipotetic, pe bază de raţiuni geometrice şi fizico-chimice posibilitatea existenţei unor sisteme C_{20} şi C_{60}, care ar cristaliza sub formă de dodecaedru şi icosaedru. Pentru carbo-s-isodecaedru, imaginează trei straturi cristaline diferenţiate prin legăturile chimice a muchiilor poligoanelor (fig. 1).

Concepţia lor a fost iniţial larg controversată, dar n-au lipsit susţinătorii din unele laboratoare universitare.

André Rassat, chimist la Şcoala Normală Superioară (ENS) din Paris, remarca de mult timp, că în vaporii rezultaţi în arcul electric între electrozii de grafit apar

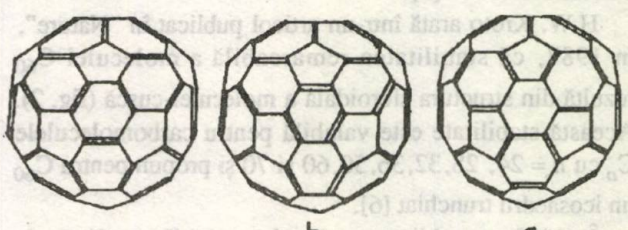


Fig. 1. Structura de rezonanţă covalentă a carbododecaedrului.
Structurile de rezonanţă covalentă a carbo-s-icosaedrului: *a*) cu axă de ordinul 5 (o structură), *b* şi *c*) cu axă de ordinul 3 (conform a 10 structuri echivalente). Toate structurile au 30 de legături duble [2].

Ing. MIHAIL FLORESCU, membru corespondent al Academiei Române

molecule cu 20 de atomi de carbon pînă la cîteva sute, care cristalizează sub formă de poliedru.

Rassat reaminteşte: "Imaginaţi că Platon a fost primul care descrie un poliedru şi că s-a descoperit chiar în săpăturile arheologice etrusce, aproape de Padova, un dodecaedru (cristal limitat de 12 pentagoane sau romburi, n.m.) care, şase secole înainte de Isus Christos, serveau probabil ca zar de joc" [3].

Geometria din cele mai vechi timpuri a jucat un rol important în progresul civilizaţiei umane şi continuă să joace acest rol, cu toată apariţia geometriei neeuclidiene, atît de importantă pentru studiul fenomenelor din Univers. Geometria clasică stă la baza determinării formelor geometrice ale structurii cristalelor, iar mai recent s-au pus bazele geometriei moleculare, fundament ştiinţific a unei noi discipline de mare perspectivă, ingineria moleculară.

Enigma presupuselor molecule carbonice din materia interstelară şi din vaporii care rezultau între electrozii de grafit ai arcului electric a fost dezlegată în 1985, cînd chimiştii de la Universitatea Sussex din Anglia, sub conducerea lui Harry Kroto, şi cei de la Universitatea Rice din Texas, sub conducerea lui Smalley [4], au reuşit să producă primele cantităţi de molecule carbonice, în cantităţi foarte mici, dar suficiente pentru determinarea numărului de atomi de carbon în moleculă şi geometria structurii rezultate. Tehnica utilizării de R.E. Smalley consta în bombardarea cu radiaţia laser a unui disc de grafit în atmosfera neutră de heliu. Sînt de fapt condiţiile existente în zonele materiei interstelare. Atomii de carbon extraşi de pe suprafaţa discului de grafit se regrupau în diverse molecule cu un număr ridicat de carboni, dominînd în special C_{60} şi în cantităţi mai mici C_{70}.

Procedeul astfel descoperit, scrie Patrick Bernier în articolul "Le carbone dans tous les etats" din revista La Recherche [5], este valoros şi surprinzător de simplu, ceea ce permite să se prevadă o producţie din aceste molecule în mare cantitate.

În subtitlul articolului revista publică comentariul: "Fizico-chimiştii cunosc de acum înainte să sintetizeze moleculele carbonice care nu existau pînă atunci, decît ca obiecte teoretice" [5].

H.W. Kroto arată într-un articol publicat în "Nature", în 1987, că stabilitatea remarcabilă a moleculei C_{60} rezultă din structura sferoidală a moleculei-cuşcă (fig. 2). Această stabilitate este valabilă pentru carbomoleculele C_n cu $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ şi 70 şi propun pentru C_{60} un icosaedru trunchiat [6].

În 1990 s-a publicat rezultatul cercetărilor realizate de W. Krätschmer şi K. Fostiropoulus de la Institutul de Fizica Nucleului "Max Planck" din Germania şi de L.D. Lamb şi D.R. Huffman [7] de la Departamentul de Fizică al Universităţii din Arizona, Statele Unite. S-au obţinut primele cantităţi mari de C_{60}, o pudră microcristalină.

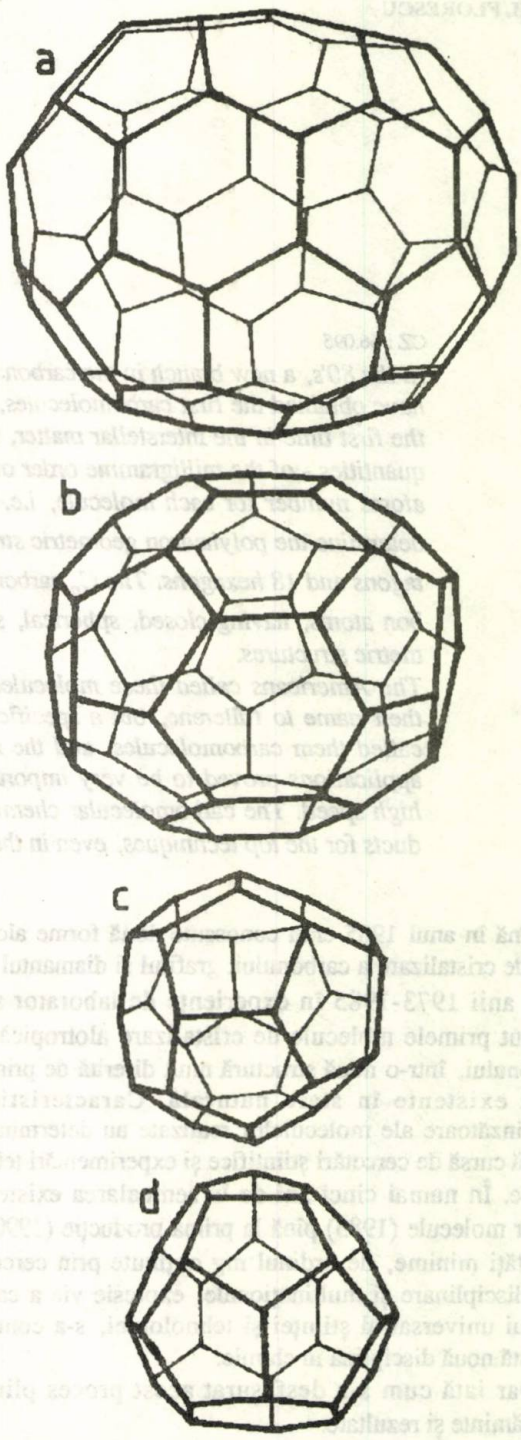


Fig. 2 Structurile diferitelor fullerene:
a - Cea mai stabilă fullerenă C_{70} s-a format prin separarea a două înjumătăţiri de C_{60} cu un inel de zece atomi extra carbon pentru a produce destul de potrivit o structură similară cu cea a mingii de fotbal american; *b* - fullerena C_{50} conţinînd numai un singlet izolat şi configuraţii de pentagon dublet; *c* - *A* a indicat fullerena C_{32} observată cu aproximaţie de-a lungul axei de trei ori a acestuia; *d* - fullerena tetraedrică C_{28} care produce un raport familiar izbitor cu radicalul 27 liber stabil organic al lui Gomberg, trifenilmetil, $C(C_6H_5)_3$, primul radical organic liber identificat şi predecesorul chimiei radicalilor liberi [6].

Metoda utilizată a fost evaporarea electrozilor de grafit într-o atmosferă de heliu (100 torr).

Din vaporii dispersaţi în benzen s-a obţinut un lichid roşu spre maron care, evaporat la 400° C în vid sau atmosferă inertă, a sublimat un material cristalin de culoare neagră. S-a obţinut astfel 100 mg pudră microcristalină, cu un conţinut principal de C_{60}, determinat prin spectrografia în infraroşu şi difracţia radiaţiei X.

Analiza materialului prin spectrometria de masă (fig. 3) arată prezenţa unor molecule între C_{30} - C_{100}, cu un conţinut ridicat de C_{60} şi mai mic de C_{70}, iar masa moleculară variază între 712 - 728 u.m.a., dominantă fiind 720 u.m.a., corespunzător moleculei C_{60}. Conţinutul de C_{60} şi C_{70} este de 0,1 în care C_{60} este în proporţie de 70% şi C_{70} de 10%. Molecula C_{60} are în compoziţia sa izotopii ^{12}C şi ^{13}C în abundenţă naturală. S-a stabilit structura hexagonală închisă sferică pentru C_{60}, cu un diametru de 7,1 Å, faţă de carbonul uzual cu un diametru de 3,3 - 3,4 Å. Distanţa dintre atomii de carbon în moleculele carbonice este de 10,02 Å pentru C_{60} [5], de 1,54 Å pentru diamant [8] şi 1,42 A pentru grafit [9]. În C_{60} energiile de legătură, forţele de natură electrostatică şi forţele Van der Waals, sînt mai slabe decît în cristalele de diamant şi grafit, ceea ce determină gradul mai slab de duritate a moleculelor C_n. Dacă în reţeaua cristalină a grafitului între atomii de carbon se exercită interacţiuni slabe, energia din reţea fiind din aceste motive neglijabilă [10], cu atît mai mult este aceasta valabilă pentru reţeaua carbonilor.

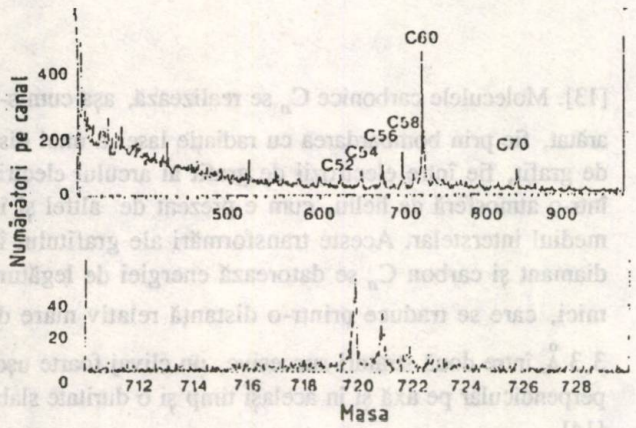


Fig. 3.

Spectrul moleculelor carbonice (C_n) obţinut prin spectrografia de masă de către Krätschmer (fig. 3) arată vîrfuri pentru C_{52}, C_{54}, C_{56}, C_{58}, C_{60} şi C_{70}. Bernier arată că membrii familiei de carbon C_n, după modelul teoretic, prevede molecule stabile pentru n 70 în special pentru valori egale la C_{180} sau C_{240}.

Limitele valorilor moleculelor C_n n-au fost încă stabilite, nici limita inferioară, care se presupune la C_{30}, nici limita superioară, care se presupune la C_{240}. Cercetările spectrografice şi spectrografice de masă vor putea stabili aceste limite, în măsura în care se vor produce şi cantităţi minime din fiecare moleculă carbonică.

Structura cristalină a moleculelor carbonice

Cercetările pentru determinarea structurii moleculelor carbonice C_n s-au intensificat, după ce s-au putut obţine cantităţi posibile de a fi examinate prin metodele spectrofotometrice şi ale analizei microscopice. Din lucrările realizate de Klein, Seitz şi Schmalz de la Departamentul Ştiinţelor Marine şi Universitatea Galveston din Texas, cu privire la structurile caracteristice carbomoleculelor, rezultă că C_{20} este nestabil, C_{80} şi C_{140} au o energie de rezonanţă moderată şi C_{60}, C_{180}, C_{240} au forme închise stabile. Este posibil să existe şi alte forme stabile de carboni-cuşti, dar acestea n-au fost încă caracterizate prin experienţă [10]. La Divizia de cercetare IBM din San Jose, California, sub conducerea lui R. Wilson, au fost prezentate, în decembrie 1990, imaginile realizate la microscopul cu efect tunel a unui amestec de C_{60} cu ceva C_{70}, preparat din grafit la 100 torr în atmosferă de heliu.

Spectrografia de masă, vibraţia Raman şi spectrografia RMN au confirmat puritatea pudrei sublimată pe o foiţă de aur (III). Conformaţia moleculei C_{70} este sferică, cu feţe hexagonale şi se prezintă ca o sferă alungită de tipul "rugby ball". Spectrul Raman şi alte determinări confirmă această imagine [11]. Tot în anul 1990 J.L. Wragg, I.E.Chamberlain, H.W.White de la Departamentul de Fizică şi Astronomie al Universităţii din Missouri, SUA, W. Krätschmer de la Institutul de Fizică Nucleară "Max Planck" din Heidelberg-Germania şi Donald R.Huffman de la Departamentul de Fizică al Universităţii din Arizona, SUA, au publicat în "Nature" rezultatul cercetărilor efectuate cu o pudră cristalină, care conţine molecule "highly simetric C_{60}" şi specia C_{70} cu structură de cuşcă alungită (moleculă-cuşcă).

Studiile au fost făcute cu spectrografia de absorbţie infraroşu şi ultraviolet-vizibil cu difracţia radiaţiei X şi electronică, cu spectroscopia RMN şi Raman, care au arătat structura sferică a C_{60}. Imaginile realizate la microscopul cu efectul tunel au confirmat conformaţia sferică ca o "minge de fotbal", microcristale sferice cu un diametru de 20mm. O altă imagine are mai multe sfere de

dimensiuni uzuale, cea mai mare avînd 1,5 nm. Acestea pot fi, consideră autorii, molecule carbonice C_{180} sau C_{240} [12].

Aceste colaborări între chimişti şi fizicieni, astrochimişti şi astrofizicieni continuă lucrările pentru determinarea structurilor C_n şi dezlegarea enigmei benzilor spectrale a norilor de gaz şi praf ale materiei interstelare.

Aceste descoperiri au permis să se stabilească structura şi geometria microcristalelor C_n. Dintre aceştia cel mai studiat este C_{60}, care are cristalul icosaedric cu 32 de feţe din care 12 pentagonale şi 20 hexagonale, cvasiregulate, care se înscriu într-o sferă asemănătoare cu o minge de fotbal (fig. 4).

Reţeaua cristalului la cele trei forme alotropice ale carbonului se diferenţiază astfel: la grafit reţeaua se formează în planuri paralele (fig. 5), diamantul cristalizează în sistemul cubic, în construcţie tetraedrică (fig. 6), iar C_{60} în construcţie poliedrică. În timp ce grafitul şi diamantul au fiecare poligoane identice, C_{60} este format din două tipuri de poligoane, pentagoane şi hexagoane. Reţelele covalente ale diamantului, distanţa fiind C-C=1,54 Å, îi conferă şi caracteristicile sale unice în felul lor [1]. La grafit clivajul uşor al cristalului paralel cu planurile de atomi legaţi numai prin legături slabe Van der Waals [1] permite ca supus unor anumite procese să se formeze atît cristalul de diamant cît şi microcristalele de carbon C_n.

Grafitul se transformă în diamant la temperaturi şi presiuni înalte, aşa cum s-a format în natură şi cum se sintetizează în industrie, prin utilizarea unui catalizator

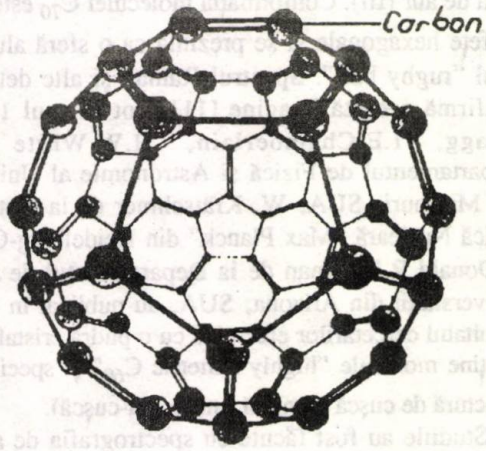


FIg. 4. Molecula de C_{60} schematizată este alcătuită dintr-un ansamblu de pentagaone şi hexagoane, ansamblul prezentîndu-se ca un volum în formă de "minge de fotbal". Atomii de carbon sînt legaţi între ei prin legături simple şi duble [5]

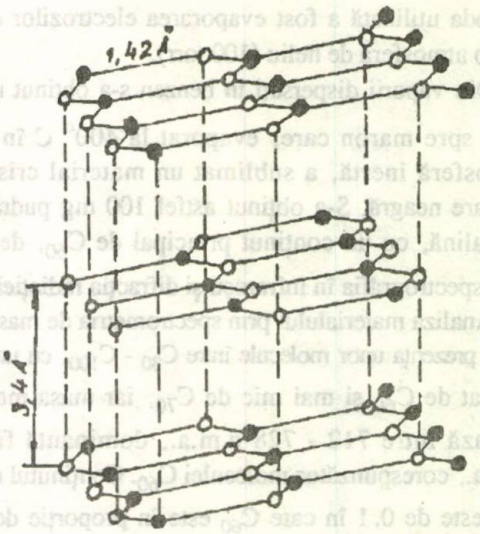


Fig. 5. Reţeaua cristalină a grafitului [1]

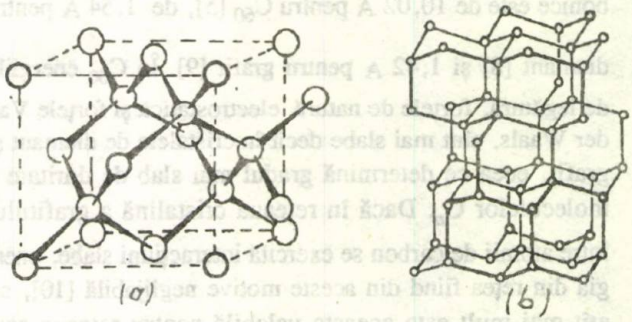


Fig. 6. Reţeaua diamantului:
a) celula elementară; *b*) construcţia tetraedrică a reţelei [1]

[13]. Moleculele carbonice C_n se realizează, aşa cum s-a arătat, fie prin bombardarea cu radiaţie laser a unui disc de grafit, fie între electrozii de grafit ai arcului electric într-o atmosferă de heliu, cum e prezent de altfel şi în mediul interstelar. Aceste transformări ale grafitului în diamant şi carbon C_n se datorează energiei de legătură mici, care se traduce printr-o distanţă relativ mare de 3,3 Å între două straturi succesive, un clivaj foarte uşor perpendicular pe axă şi în acelaşi timp şi o duritate slabă [14].

Denumirea noilor molecule carbonice a fost stabilită de americani: *buckminsterfullerene*, după numele inginerului Buckminster Fuller, care a conceput în 1950

un stil arhitectonic poliedric pentru realizarea unor domuri geodezice, constituite din pentagoane şi hexagoane. Un asemenea dom a fost construit în 1967 la expoziţia din Montreal [5].

Aceste molecule carbonice au mai fost denumite şi "buckyball", pentru a semnala şi forma sferică asemănătoare cu o minge de fotbal. Francezii au făcut şi ei o simplificare numindu-le "fullerene", denumire ce a găsit o mai largă răspîndire. Denumirea dată de Bochvar şi Galperi pentru C_{60} a fost "carbo-s-icosaedru", care n-a fost reţinută în continuare. Ţinînd seama că în secolul XX au mai fost descoperite chimia *macromoleculară* şi chimia *supramoleculară*, o denumire ştiinţifică pentru noul domeniu poate fi chimia *carbomoleculară*, iar moleculele formate să poarte indicativul C_n, de exemplu carbomolecula C_{60}, C_{70} etc. Dacă se referă la geometria moleculei, denumirea poate fi chimia carbosferoidală, respectiv, molecula carbosferoidală C_{60}.

Molecula C_{60} este sferică, molecula C_{70} este elipsoidală, celelalte molecule C_n pot fi sferice sau cvasisferice, elipsoidale, după cum pot fi diferenţiate ţinînd seama de dimensiunea diametrului. Ansamblul moleculelor C_n poate alcătui o clasă de molecule sferoidice de tip cuşcă. Dar o hotărîre cu privire la nomenclatura moleculelor carbonice poate fi stabilită de un Congres IUPAC.

Există de asemenea evidenţa diferenţei între cele trei tipuri de molecule: macromolecule, supramolecule şi carbomolecule.

Macromoleculele reprezintă o înlănţuire liniară de molecule, supramoleculele sînt macrociclice, iar carbomoleculele sînt sferoidice. Diferenţele nu sînt numai geometrice, ci în primul rînd de structuri determinate de energiile de legătură dintre atomii, care se reflectă şi în diferenţierile proprietăţilor fizico-chimice.

Pedersen, Cram şi Lehn, deşi lucrînd independent unul de altul, au realizat primele sinteze de molecule-cuşcă, care au fost numite supramolecule.

Bianchi, Micheloni şi Paoletti consideră că denumirea de molecule macrociclice este mai adecvată şi reprezintă "un ansamblu de cel puţin nouă atomi legaţi între ei în inel, dintre care cel puţin trei sînt donatori de electroni ca de exemplu: oxigen, azot, sulf, fosfor" [15]. Carbomoleculele sînt de asemenea molecule-cuşcă, cu diferenţa că la moleculele macrociclice cavitatea este inelară, în timp ce la carbomolecule cavitatea este sferoidală.

Această diferenţiere determină şi diferenţieri calitative, deşi ambele sînt molecule-cuşcă.

De la cercetare la aplicaţii

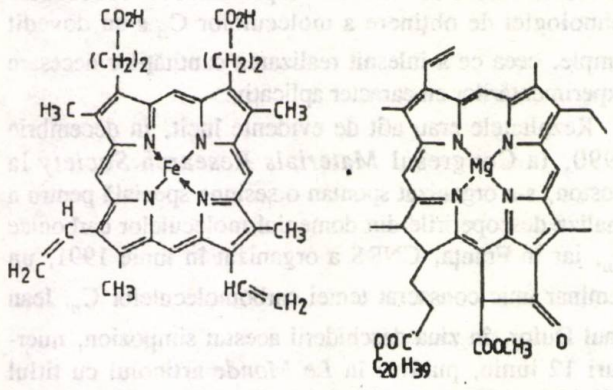
După 1985 cercetările s-au concentrat, pe de o parte pentru determinările structurale şi proprietăţile fizico-chimice, îndeosebi ale moleculei C_{60}, iar, pe de altă parte, pentru experimentări, care urmăreau domeniile de aplicare, care s-au dovedit surprinzătoare. Procedeele tehnologiei de obţinere a moleculelor C_n s-au dovedit simple, ceea ce a înlesnit realizarea cantităţilor necesare experimentărilor cu caracter aplicativ.

Rezultatele erau atît de evidente încît, în decembrie 1990, la Congresul *Materials Research Society* la Boston, s-a organizat spontan o sesiune specială pentru a analiza descoperirile din domeniul moleculelor carbonice C_n, iar în Franţa, CNRS a organizat în iunie 1991, un seminar unic consacrat temei carbomoleculelor C_n. Jean Paul Dufor, în ziua deschiderii acestui simpozion, miercuri 12 iunie, publica în *Le Monde* articolul cu titlul "Charbone de rêve" ("Cărbune de vis") - cu următorul subtitlu: "Născute din imaginaţia teoreticienilor pentru a rezolva o problemă astrofizică, azi fabricate în laborator fullerenele, molecule de carbon, sînt promisiuni ale unui frumos viitor industrial" [3].

Numeroase laboratoare din Statele Unite, Anglia, Franţa, Japonia şi Germania cercetează şi experimentează aplicaţiile carbomoleculelor macrosferice în numeroasele domenii ale tehnologiei de vîrf.

1. O primă aplicaţie a moleculelor C_{60} s-a dovedit eficientă în domeniul lubrifianţilor. Structura sferică a cristalului, duritatea sa, datorită dublei legături a carbonului, dimensiunea microscopică, le aseamănă cu bile de rulmenţi microscopici, ceea ce determină şi utilizarea eficientă ca lubrifianţi stabili, ca superlubrifianţi.
2. Molecula carbonică C_n sferică, sau cvasi-sferică este o moleculă-cuşcă, cunoscută şi în chimia supramoleculară. Spre deosebire de moleculele macrociclice, care de regulă sînt în stare lichidă, carbonii macrosferici sînt în stare solidă, iar reţeaua cristalină este o capcană, care le conferă o mare stabilitate. Realizarea unor molecule de tip $C_{60}M^{P+}$, în care M este un atom metalic şi P un număr întreg [5], va permite realizarea unei game largi de materiale cu proprietăţi a priori stabilite.

O echipă de cercetători de la AT&T Bell din New-Jersey-SUA, sub conducerea lui A.F.Hebard, a demonstrat că C_{60} şi C_{70} devin conductive cînd sînt dopate cu metale alcaline. S-a constatat astfel că doparea lui C_{60} cu K la K_n C_{60} corespunde la conductibilitatea maximă pentru $n = 3$ deci K_3 C_{60}, care s-a dovedit un material supraconductor la 18° K [16]. Este posibil ca alte molecule din seria C_n, în combinaţii şi cu alte metale sau chiar C_{60} cu alte metale, să producă materiale supraconductoare cu temperaturi Kelvin (K) mai înalte. O dovadă că aceeaşi moleculă-cuşcă, cu un metal diferit, capătă proprietăţi diferite este oferită de moleculele-cuşcă macrociclice. Astfel, hemoglobina (fig. 7a) conţine în cavitate Fe şi are capacitatea de a transporta oxigenul de la plămîni în sînge, în timp ce clorofila, într-o cavitate identică, dar cu Mg în cavitate, este constituentul principal al sistemului biochimic prin care are loc procesul de fotosinteză la plante (fig. 7b).



a. HEMOGLOBINA b. CLOROFILA [15]

Fig. 7.

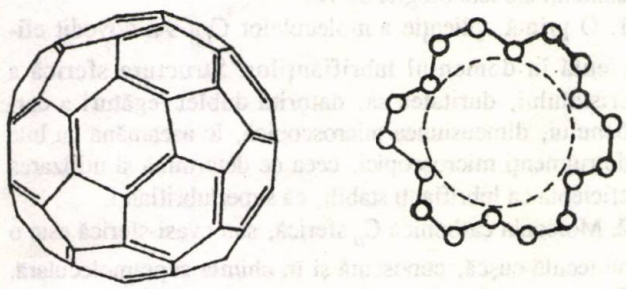


Fig. 8.

a– Cavitatea sferoidală a carbomoleculei C_{60} [6];

b– Cavitatea inelară a moleculei macrociclice eterul 18 - coroana 6 [15]

Desigur între cavitatea inelară a moleculelor macrociclice (fig. 8) şi cavitatea sferoidă a carbomoleculelor (fig. 4) sînt deosebiri esenţiale, macrociclicele fiind plastice, destinate unor procese biologice, iar macrosfericele fiind solide, cu proprietăţi ce urmează încă a fi explorate.

3. Compoziţiile chimice ale carbomoleculelor promit utilizări importante. Astfel prin hidrogenare se obţine $C_{60}H_{36}$, sau, prin fluorurare, $C_{60}F_{36}$. C.D. Neniţescu în *Chimie Generală* [1] arată că în fluorura de carbid $(CF)_n$ (fig. 9) atomii de F se leagă covalent de atomii de C. În acelaşi mod se leagă atomii de F de atomii de C în carbomoleculele sferoidice. Acestea sînt materiale de remarcabilă stabilitate la temperaturi înalte între 400 - 500° C, ceea ce le conferă utilizarea pentru construcţia reactoarelor sau recipienţilor, care funcţionează la asemenea temperaturi.

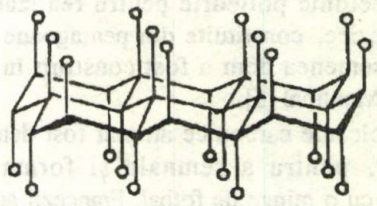


Fig. 9. Structura unui strat de atomi în fluorura de grafit $(CF)_n$. Cercurile reprezintă atomi F [1]

Asemenea cercetări, care se realizează în Statele Unite şi în Israel, pot cunoaşte o însemnată extindere şi în domeniul temperaturilor înalte.

4. Ţinînd seama de forma alotropică de cristalizare a carbonului în grafit, diamant şi în carbomolecule, vor rezulta combinaţii multiple nu numai cu H şi F, ci şi cu toţi halogenii, cu halogenurile, oxizii şi sulfurile metalice, cu $CuCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, UCl_3, MnO_3 şi FeS_2, aşa cum reacţionează şi carbonul grafitic [1]. Posibilităţile de obţinere a unor combinaţii sînt mult mai mari pentru carbomolecule decît pentru grafit ţinînd seama de numărul mare de legături duble, ceea ce va permite realizarea unor materiale noi, cu caracteristici fizico-chimice foarte înalte. "Mai general, consideră Bernier, calităţile excepţionale de stabilitate şi calităţile electronice şi magnetice specifice acestor molecule interesează domeniul bateriilor şi supercapacităţilor, moleculele C_n fiind susceptibile de a ameliora şi caracteristicile materialelor de electrod" [5]. Puţine descoperiri din acest secol al Revoluţiilor în Ştiinţă şi Tehnologie au cunoscut o atît de rapidă şi multilaterală aplicaţie. *Şi nu sîntem decît la început.*

5. Aplicaţiile se extind mereu şi în alte domenii. Reţeaua microcristalină a C_n, precum şi caracterul de moleculă-cuşcă, care poate îngloba metalele iniţiatoare ale procesului de cataliză: Pt, Rh, Ni, Cr, Mo, Fe etc., fac posibilă utilizarea C_n drept catalizator.

Aceste caracteristici pot da mai multă stabilitate catalizatorilor, permiţînd prelungirea perioadei pînă la dezactivare, ceea ce ar determina creşterea eficienţei proceselor catalitice.

6. Caracterul receptor al moleculei C_n, fiecare moleculă fiind în măsură să recepţioneze trei electroni suplimentari de la molecule donatoare introduse prin dopaj în moleculă-cuşcă, indică şi posibilitatea realizării unor noi materiale semiconductoare, pe lîngă siliciu şi galiu - arsen, aşa cum recomandă chimistul american F. Wuld de la Universitatea Santa Barbara din California [15].

Proprietăţile magnetice ale carbomoleculelor au fost examinate în laboratoarele AT & T Bell şi la Universitatea Cornell, SUA, de echipe de cercetători sub conducere lui R.C.Haddon şi E.Cockaynes.

Aceştia consideră că rezultatele cercetărilor lor "sugerează că, carbonul sferoid poate constitui o clasă de compuşi cu caracter ambiguu aromatic" [17]. Susceptibilităţile magnetice ale carbomoleculelor C_{60} şi C_{70} au fost determinate la temperaturi de 4,2° K folosind camera de temperaturi a tehnicii Faraday. Concluziile cercetărilor au fost că "stabilitatea şi electrochimia a C_{60} şi C_{70} sînt similare; rezultatele noastre, totuşi indică variaţii puternice ale proprietăţilor magnetice şi sugerează că pot fi domenii interesante pentru viitoarele cercetări". Aceste cercetări extinse şi la carbomoleculele mai mari (C_{80} - C_{240}) pot aduce noi surprize atît teoretice cît şi practice, prin folosirea acestor materiale în scopuri supraconductoare.

Noi domenii de cercetare

Cercetările în domeniul nou din chimia carbonului, conturează o nouă disciplină ştiinţifică: Chimia carbomoleculară a moleculelor de carbon sferoidice. În laboratoare se lucrează febril pentru identificarea carbomoleculelor C_n, stabilirea structurilor şi a geometriei lor, a proprietăţilor fizico-chimice. De asemenea, continuă cercetarea materiei interstelare pentru a clarifica care molecule determină anomaliile observate în benzile de absorbţie şi emisie a spectrelor. Cercetările astrofizice, care se întind pe mai mult de 70 ani, n-au reuşit să stabilească moleculele, care determină aceste anomalii în spectrul materiei interstelare, dar nici cercetările moleculelor C_{60} din laboratoarele terestre.

Rezultatele obţinute n-au fost în măsură să relateze direct absorbţia ionului moleculei C_{60} presupus să explice difuzia benzilor din materia interstelară [7]. Problema rămîne în continuare deschisă cercetărilor interdisciplinare astrofizice şi astrochimice. Sînt încă şi probleme, care au apărut în interpretările teoretice şi experimentale din domeniul carbomoleculei.

Poliedrele au fost obiectul unor studii încă din perioada geometriei din Grecia antică. În epoca modernă Descartes şi Euler s-au ocupat de continuarea studiilor, care s-au încheiat cu elaborarea relaţiei lui Euler:

$V + F = M + 2$

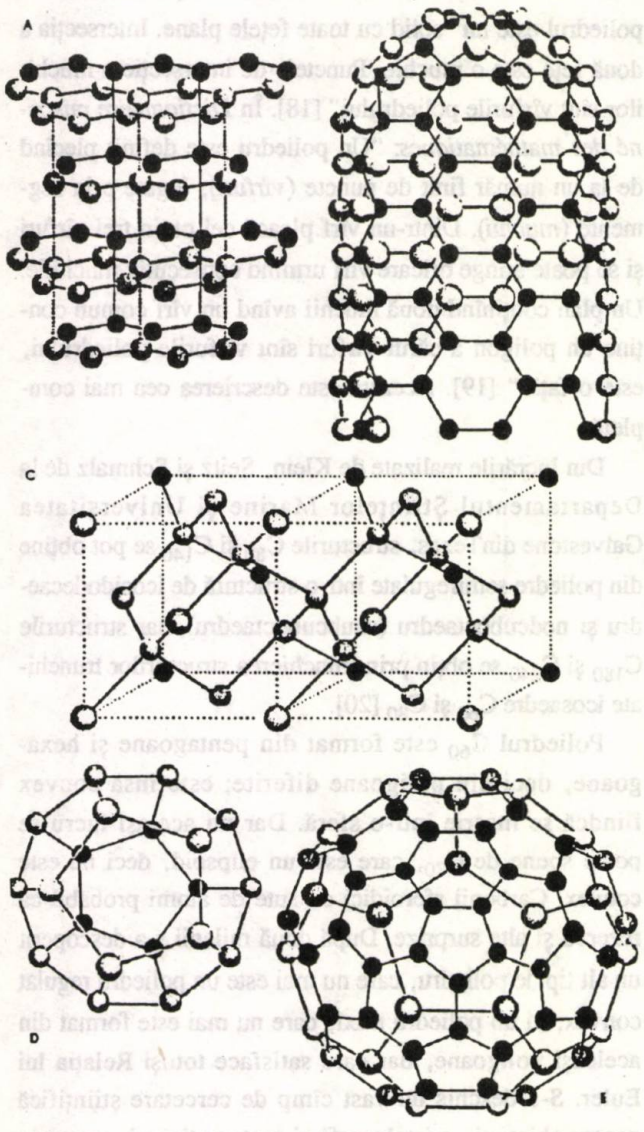
Vîrfuri (V) + Feţe(F) = Muchii(M) + 2, relaţie care se aplică poliedrelor regulate convexe, care se înscriu într-o sferă. Se cunosc cinci asemenea poliedre: tetraedru regulat - format din patru triunghiuri echilaterale; hexaedru regulat sau cubul format din 6 pătrate; octaedru regulat format din 8 triunghiuri echilaterale; dodecaedru format din 12 pentagoane regulate şi icosaedru format din 20 triunghiuri echilaterale. Aceste poliedre sînt regulate, fiind compuse din acelaşi tip de poligoane.

Poliedrul este definit în *Lexiconul tehnic român* astfel:"figură formată din feţe poligonale, constituind un sistem care verifică condiţii determinate" [9]. În *Dictionnaire élémentaire de mathématiques modernes* poliedrul este un "solid cu toate feţele plane. Intersecţia a două feţe este o muchie. Punctele de intersecţie a muchiilor sînt vîrfurile poliedrului" [18]. În *Dictionnaire raisonné des mathématiques*: "Un poliedru este definit plecînd de la un număr finit de puncte (*vîrfuri*), legate prin segmente (*muchii*). Dintr-un vîrf pleacă cel puţin trei vîrfuri şi se poate atinge oricare vîrf urmînd consecutiv muchiile. Un plan conţinînd două muchii avînd un vîrf comun conţine un poligon a cărui vîrfuri sînt vîrfurile poliedrului, este o faţă " [19]. Aceasta este descrierea cea mai completă.

Din lucrările realizate de Klein, Seitz şi Schmalz de la Departamentul Ştiinţelor Marine şi Universitatea Galvestone dinTexas, structurile C_{80} şi C_{140} se pot obţine din poliedre semiregulate într-o structură de icosidodecaedru şi nodcuboctaedru (snubcuboctaedru), iar structurile C_{180} şi C_{240} se obţin prin trunchierea structurilor trunchiate icosaedre C_{60} şi C_{80} [20].

Poliedrul C_{60} este format din pentagoane şi hexagoane, deci din poligoane diferite; este însă convex fiindcă se înscrie într-o sferă. Dar nu acelaşi lucru se poate spune de C_{70}, care este un elipsoid, deci nu este convex. Carbonii sferoidici cu sute de atomi probabil că rezervă şi alte surprize. După două milenii s-a descoperit un alt tip de poliedru, care nu mai este un poliedru regulat convex, ci un poliedru mixt, care nu mai este format din aceleaşi poligoane, dar care satisface totuşi Relaţia lui Euler. S-a deschis un vast cîmp de cercetare ştiinţifică pentru chimişti, cristalografi şi matematicieni, pentru a stabili legităţile structurale şi ale proprietăţilor fizico-chimice a carbomoleculelor sferoide. În a doua jumătate a secolului XX au apărut, în domeniul ştiinţei şi tehnologiei materialelor avansate, trei mari descoperiri, care au revoluţionat gîndirea şi practica umană: materialele semiconductoare, care stau la baza revoluţiei microelectronicii şi a informaticii, materialele supraconductoare, care vor revoluţiona domeniul electrotehnicii, al energiei electrice, al transporturilor feroviare şi acum în ultimul deceniu al secolului XX, matrialele care au la bază carbomoleculele, care acoperă un cîmp vast de cercetări teoretice în chimia carbonului, clarificarea unor enigme ale materiei interstelare şi un cîmp vast de aplicaţii.

Manuel Nuñez-Regueiro, în articolul "Fullerenele, molecule extraordinare" [21], arată că: "după fullerenele supraconductori la temperaturi înalte, fullerenele feromagnetice şi fullerenele fibre, asistăm la ora actuală la



transformarea acestor molecule de carbon în diamante, la temperatura mediului ambiant".

Fig. 10. Atomii de carbon se pot lega între ei după două tipuri de configuraţii. În "hibridarea sp^2", un atom de carbon este legat de vecinii săi prin trei legături coplanare şi o legătură mai slabă, perpendiculară pe planul lor; este tipul de legătură în interiorul grafitului (*A*). La fibrele fullerenice, care au fost recent observate (*B*), configuraţia este analoagă cu cea a grafitului, cu excepţia extremităţii structurii. La diamant, cele patru legături sînt echivalente şi se găsesc într-o configuraţie tetraedrică (*C*); este "hibridarea sp^3". Aceeaşi configuraţie se găseşte la C_{20}, fullerena cea mai simplă (*D*). La C_{60}, în schimb, hibridarea este mixtă sp^2 - sp^3, toţi atomii fiind echivalenţi (*E*). Tipul de legături între atomii de carbon joacă, după toate aparenţele, un rol important pentru a explica proprietăţile fullerenelor, de exemplu faptul, recent descoperit, şi anume, C_{60} poate să se transforme în diamant, la temperatura ambiantă.

R u d y M. B a u m [22] în Chemical & Engineering News din 1 iunie 1992, publică un articol semnificativ intitulat "Torentul descoperirilor fullerene continuă nestingherit", din care rezultă că într-un număr mare de laboratoare din universităţile americane se continuă cu intensitate cercetările în domeniul fullerenelor, şi în special al metal-complecşilor de fullerene, care au deschis larg posibilitatea realizării unor metale supraconductoare.

În laboratoarele AT & T Bell s-a realizat pentru prima oară doparea carbomoleculei C_{60} cu metale alcaline (K_3C_{60} şi Rb_3C_{60}), care s-au dovedit supraconductoare la 18 K şi 28 K.

În aprilie 1992 a avut loc un simpozion al Societăţii de Cercetare a Materialelor (M.R.S.), iar în mai un simpozion la Universitatea din Middletown, la care s-au prezentat noile direcţii de cercetare şi rezultatele obţinute în aplicarea acestor noi materiale supraconductoare.

Smalley, intrigat de caracteristicile complecşilor endohedrali metalofullerenici, a propus să se noteze cu simbolul *a* atomul de metal încorporat în carbomolecula-cuşcă-fullerene.

Primul atom metalic încorporat a fost lantanul La (*a*) C_{60}, după care Smalley şi Weaver au realizat complexul endohedral uraniu-fulleren, iar cercetătorii de la UCLA au produs La_2 (*a*) C_{80}, produs stabil. S-a stabilit, de asemenea, că cele mai noi metalocarbomolecule sînt K (*a*) C_{44} şi Cs (*a*) C_{48}.

M. Ross de la Naval Research Laboratory a folosit metode spectrometrice pentru determinarea metalofullerenelor La (*a*) C_{60} şi La (*a*) C_{70} şi o specie dominantă de La (*a*) C_{74}, iar La (*a*) C_{82} s-a dovedit la fel de stabilă.

R. Johnson, C. Yannoni şi colaboratorii de la IBM – Centrul de Cercetări din California arată că La^{3+} (*a*) C_{82}^{3-} este în măsură să cedeze trei electroni unor carbomolecule electronegative.

Două grupe independente de cercetare au raportat recent studii privind complecşii endohedrali scandiu-fullerenici.

Cercetătorii de la Mi'e University, Tsu, din Japonia au produs scandiu-carbomolecule Sc (*a*) C_{82} şi Sc_2 (*a*) C_{82}, specii diamagnetice.

Howard de la MIT a realizat carbomoleculele printr-o metodă nouă din cenuşa produsă de flacăra benzenului. Prin această metodă la MIT s-au obţinut cantităţi mai mari de C_{70} şi C_{60}, decît s-a realizat prin vaporizarea grafitului.

Chimiştii de la Universitatea din Santa Barbara au sintetizat un nou tip de carbomolecule-fulleroid (fig. 11) prin doparea cu un grup fenil a carbomoleculei-cuşcă.

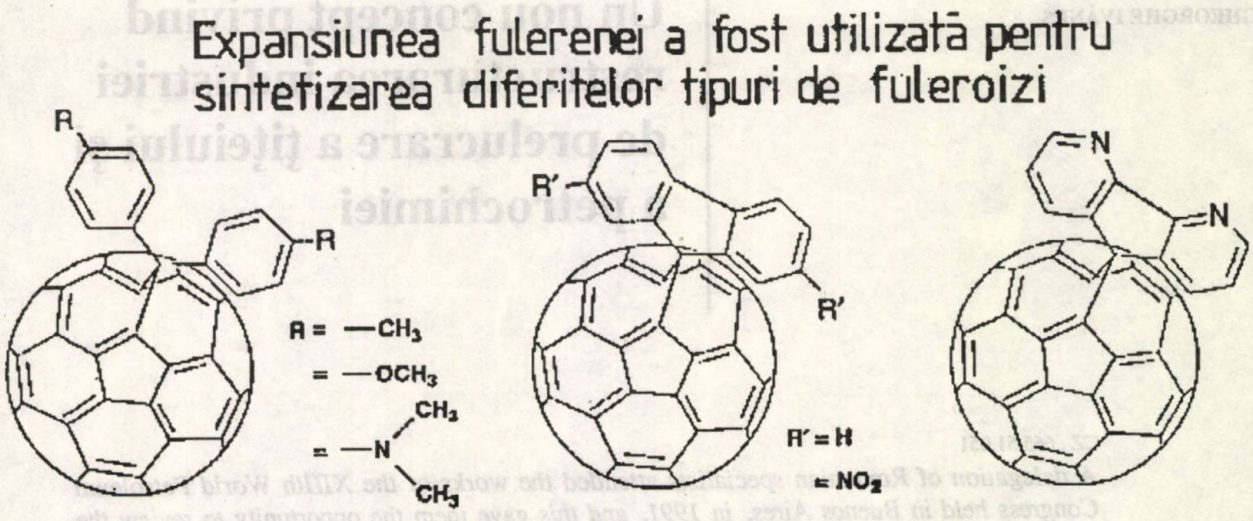


Fig. 11

Numeroase alte cercetări se fac pentru caracterizarea prin metode cromatografice spectrometrice, RMN şi descoperirea unor structuri ale carbomoleculelor-cuşcă.

Prin tehnologii de mic tonaj, care nu cer instalaţii gigant, cu mari consumuri energetice şi de materii prime se vor obţine materiale avansate: semiconductori, materiale supraconductoare, supercatalizatori, destinate tehnicilor de vîrf.

Patrick Bernier încheie articolul său din *La Recherche* astfel: "Întreţinem astfel admiraţia febrilă a comunităţii ştiinţifice pentru această formă de carbon, inflaţia de publicaţii pe această temă şi chiar inflaţia de vocabular, unii neezitînd să pronunţe cuvîntul de revoluţie, în particular în SUA" [4]. Entuziasmul lumii ştiinţifice şi care acum se extinde şi în lumea tehnologică, se manifestă în primul rînd prin lucrările de cercetare, care se realizează în foarte multe laboratoare din învăţămîntul superior, institute de cercetări şi a unor mari concerne industriale. Este o nouă şi valoroasă deschidere spre viitorul mileniu.

Bibliografie

1. NENIŢESCU, C.D., Chimie Generală, Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1982, p. 186, 778, 795
2. BOCHVAR, D. A şi GALPERN, E. G., Doclady Academii Nauk, SSSR, 1973, 209, nr. 3, p.610
3. DUFOUR, J., Le Monde, 12 juin 1991
4. KROTO, H. W., HEATH, O'BRIEN, J. R., CURL, S. C. şi SMALLEY, R. E.: Nature, 318, nov. 1985, p. 162
5. BERNIER, P., La Recherche, 22, nr. 223, juin 1991, p. 794
6. KROTO, H. W., Nature, 329, 8 octobre 1987, p. 529
7. KRATSCHMER, W., LOWELL, D. şi LAMB, FOSTIROPOULOS, K. D., HUFFMAN, R., Nature, 347, nr. 6291, sep. 1990, p. 354
8. MURGULESCU, I. G. şi SAHINI, V. Em., Introducere în Chimia fizică, v. I, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1978, p. 72
9. x x x Lexiconul Tehnic Român, ED. Tehnică, Bucureşti, 1963, p. 344
10. MURGULESCU, I. G. şi SEGALL, E., Introducere în chimia-fizică, 1, II, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1979, p. 486
11. WILLSON, R. J., MEIJER, G., BETHUME, D. S., JOHNSON, R. D., CHAMBLISS, M. S. de VRIES, HUNZIKER, H. E. şi WENDT, H. R., Nature, 348, nr. 6302, dec, 1990
12. WRAGG, J. L., CHAMBERLAIN, J. E., WHITE, H. W., KRATSCHMER, D. şi HUFFMAN, D. R., Nature, 238, nr. 6302, dec. 1990
13. x x x Enciclopedia de chimie, 5, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1988, p. 50
14. WYEART, J., Cristalographie-Enciclopedie Française, II, La Physique, Societe Nouvelle de l'Enciclopedie Française, Paris, 1955, p. 2, 40
15. BIANCHI, A., MICHELONI şi PAOLETTI, P., La Scienza, nr. 238, iun., 1988, p. 68
16. HEBARD, A. F., ROSSEINSKY, M., HADDLON, R. C., MURPHY, D. W., GLARUM, S. H., PALSTRA, T. T. M., RAMIREZ, A. P. şi KORTAN, A. R., Nature, 350, apr., 1991, p. 600
17. HADDON, R.C., SCHNEEMEYER, L. F., WASZCZAK, J. V., GLARUM, S. H., TYCKO, R., DABBAGH, G., KORTAN, A. R., MULLER, A. J., MUJSCE, A. M., RUSSEINSKY, M. J., ZAHNRAK, S. M., MAKHIJA, A. V., THIEL, F. A., REGHAVACHARI, K., COCKAYNES, E. şi ELSER, V., Nature, 350, mart., 1991, p. 46
18. WRISSFEL, A., Dictionnaire raisonne de mathématiques, Editions du Seuil, Paris, 1966, p. 306
19. x x x Dictionnaire élémentaire de mathématiques modernes, sous la redaction de Boursin, J. L., Burdas, Paris, 1977, p. 238
20. KLEIN, D. J., SEITZ, W. A., SCHMALZ, T. G., Icosahedral simmetry carbon-cage moleculs, Nature, 323, oct. 1986, p. 703
21. NUNEZ – REGUEIRO, M., La Recherche, 22, nr. 244, 1992, p. 762
22. BAUM, R. M., Chemical Engineering News, 1 iunie, 1992, p. 25

ADRIAN STOICA
GHEORGHE IVĂNUŞ

Un nou concept privind restructurarea industriei de prelucrare a ţiţeiului şi a petrochimiei

CZ : 665.51.051

A delegation of Romanian specialists attended the works of the XIIIth World Petroleum Congress held in Buenos Aires, in 1991, and this gave them the opportunity to review the Romanian achievements and prospects, in the field of crude processing and petrochemical industry.

This paper makes a short presentation of the world crude processing and petrochemical industry, establishing the place of the Romanian profile industry is occupying in this framework.

The integrated complexes, i.e. refinery-petrochemistry, represent a Romanian reality, set up since 1960-1970, because of the multiple advantages presented by their sinergetical and technological integration.

La cel de al XIII Congres Mondial al Petrolului care a avut loc în noiembrie 1991 în Argentina, la Buenos Aires, au fost prezentate "drept noutate" beneficiile pe plan tehnic şi economic aduse de integrarea prelucrării ţiţeiului cu producţia petrochimică de bază. Integrarea presupune dispariţia unei linii ipotetice de demarcaţie între prelucrarea ţiţeiului şi procesele petrochimice propriu-zise [1]. Această linie de demarcaţie poate să fie trasă între procesele de prelucrare avansată a ţiţeiului şi piroliza hidrocarburilor, sau chiar să includă printre procesele de rafinare, piroliza hidrocarburilor şi a anexelor sale. Indiferent de traseul liniei de demarcaţie dintre rafinărie şi petrochimie, problema care se pune este desfiinţarea acesteia, datorită multiplelor avantaje pe care le prezintă integrarea (fig. 1 şi 2).

În acest sens, lucrările recentului Congres Mondial al Petrolului au scos în evidenţă funcţionarea unor complexe petrochimice integrate cu rafinăriile de petrol, aparţinînd unor firme cum sînt: Amoco, Exxon, Lyondell, Mobil, Shell şi Texaco din SUA [2].

Experienţa românească în domeniul integrării rafinărie-petrochimie datează încă din anii 1960 - '70 la Brazi, Piteşti, Borzeşti şi după 1970 la Midia şi Teleajen, unde au fost concepute şi realizate complexe integrate rafinărie-petrochimie.

Astfel, s-a adîncit gradul de prelucrare al ţiţeiului prin realizarea unor instalaţii de cracare catalitică în strat fluidizat, de reducere a viscozităţii, de cocsare întîrziată, de hidrofinare, de reformare catalitică a benzinelor, de absorbţie şi fracţionare a gazelor de rafinărie, extracţie şi separări de hidrocarburi aromatice, destinate petrochimiei.

De altfel şi în domeniul construirii combinatelor de chimizare a gazului metan s-a folosit principiul integrării tehnologice şi energetice în scopul optimizării balanţelor elementelor primare - carbon şi hidrogen - prin includerea în profil a două grupe de instalaţii şi anume: instalaţii principale (de bază) şi instalaţii secundare (prelucrătoare de semifabricate sau coproduse).

Instalaţiile de bază funcţionează prin cooperare, asigurînd echilibrarea bilanţului tehnologic şi energetic al elementelor primare, prin producerea şi consumul de CO, CO_2 şi H_2. În această categorie sînt incluse instalaţiile de metanol, amoniac, acetilenă, instalaţiile consumatoare de CO, uree, fosgen şi alte instalaţii consumatoare de CO_2.

Instalaţiile secundare prelucrează produsele principale obţinute în prima treaptă, în instalaţiile fundamentale şi care pot funcţiona practic independent, ca de exemplu: acid azotic, feritilizanţi, monomeri, polimeri,

Dr. ing. ADRIAN STOICA, PECO – S.A., Bucureşti
Conf. dr. ing. GHEORGHE IVĂNUŞ, Petrodesign – S.A., Bucureşti

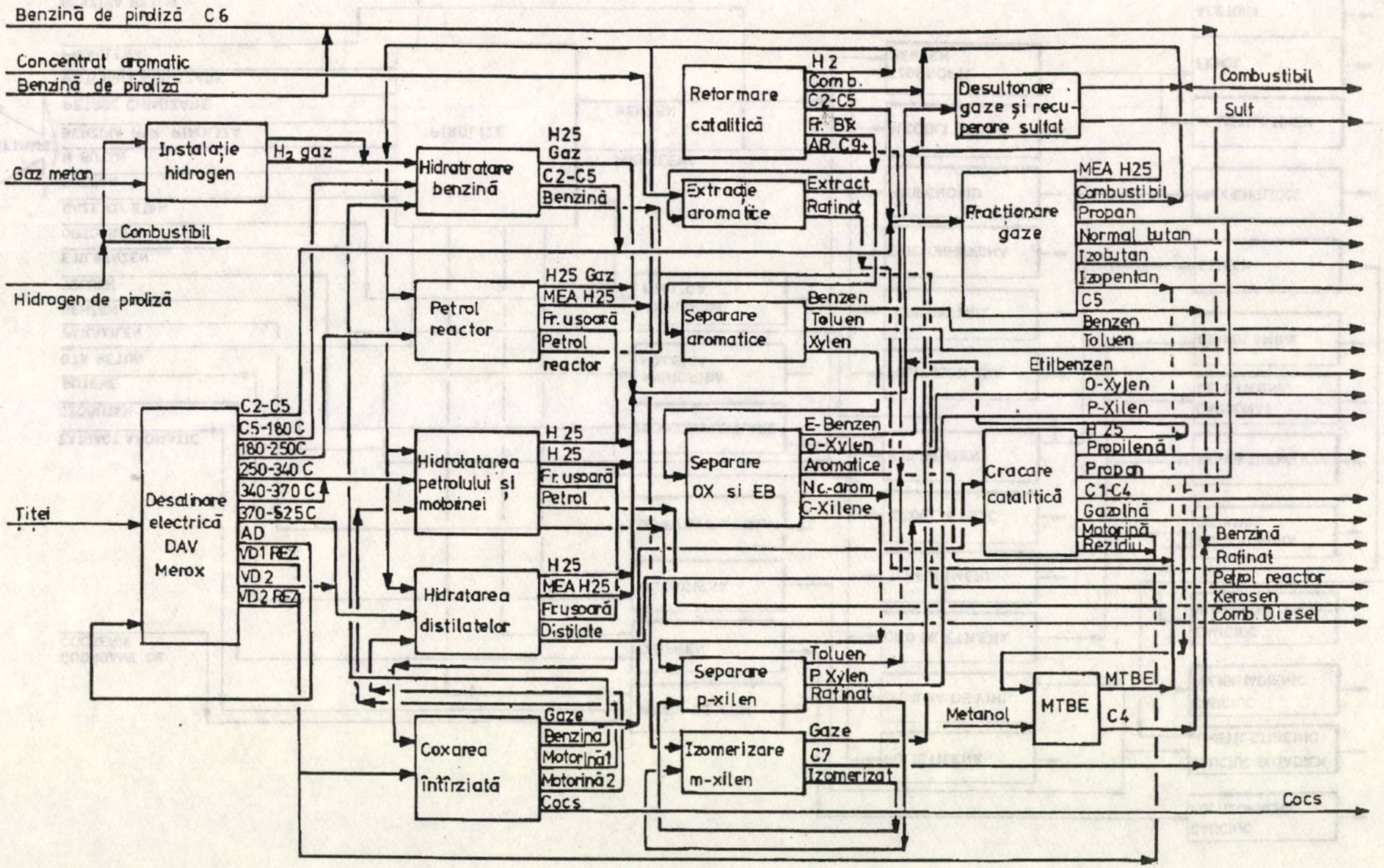


Fig. 1. Prelucrarea țițeiului

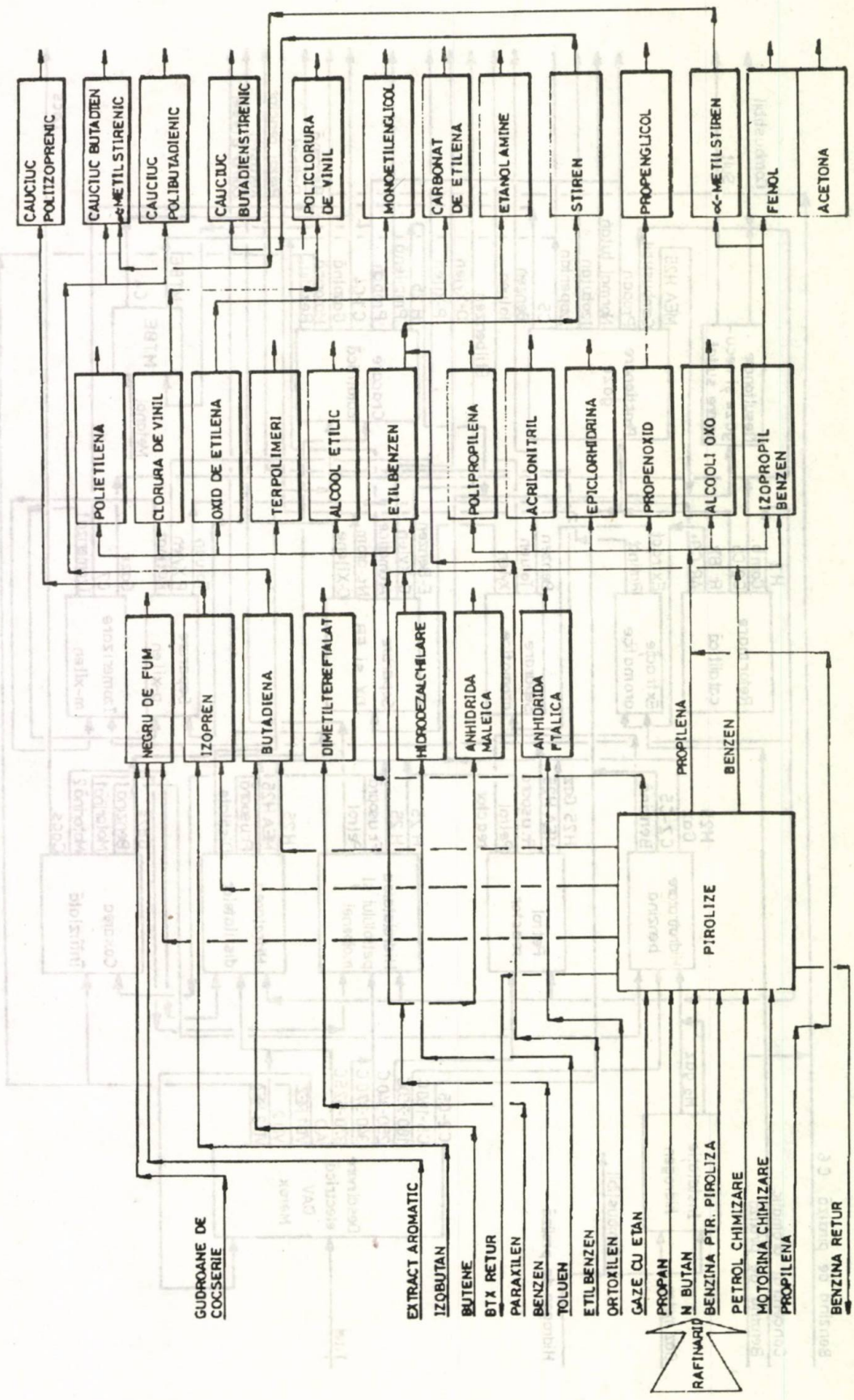


Fig. 2. Valorificarea produselor petroliere în petrochimie

aldehide, anhidride, alcooli superiori, esteri şi alte produse.

Principalele avantaje ale integrării petrochimiei cu rafinăria sînt:

a. Economia de investiţii ca urmare a aprovizionării prin conducte a materiilor prime petrochimice, direct din rafinărie, cum sînt: etan, propan, butan, benzină (nafta), petrol şi motorină pentru instalaţiile de piroliză, propilenă, benzen, toluen, *o*-xilen, *p*-xilen, fracţiunea C4 etc. pentru diverse sinteze petrochimice.

b. Returnarea în rafinărie a unor fracţiuni secundare, rezultate din procesele petrochimice, în vederea unei valorificări superioare, cum sînt: fracţiunea benzen - toluen - xilen (BTX), benzina de piroliză, combustibili lichizi etc.

c. Echilibrarea balanţei de combustibili gazoşi şi lichizi necesari proceselor petrochimice prin interconectarea reţelelor de distribuţie a acestora. Ponderea consumului energetic în instalaţiile petrochimice este importantă, reprezentînd circa 15-20% din totalul costurilor de producţie, de exemplu pentru o instalaţie de piroliză a hidrocarburilor.

Funcţionarea la capacitatea proiectată a instalaţiilor petrochimice nu este condiţionată numai de asigurarea materiilor prime, ci mai ales de procurarea energiei necesară.

În rafinării se obţin de asemenea şi avantaje ca urmare a integrării şi anume:

a. Creşterea gradului de utilizare a instalaţiilor din rafinărie, prin folosirea a 16-20% din produsele obţinute prin prelucrarea ţiţeiului în petrochimie sub forma unor materii prime pentru piroliză şi pentru diverse sinteze chimice.

b. Creşterea flexibilităţii în operarea rafinăriilor de petrol, ca urmare a modificării regimului de operare a instalaţiilor corespunzătoare cerinţelor de moment ale pieţii. Spre exemplu, atunci cînd din necesităţi de păstrare a volatilităţii benzinelor auto se resimte lipsa butanului, acesta poate fi asigurat din fracţiunea C4, rezultată din procesele de piroliză a hidrocarburilor.

c. Utilizarea raţională a surselor de hidrogen de înaltă puritate, rezultate din procesele de piroliză şi a hidrogenului rezultat de la reformarea catalitică, potrivit necesităţilor specifice ale diferitelor procese, indiferent de amplasamentul acestora, în zona rafinăriei sau a petrochimiei.

În afara avantajelor specifice menţionate, integrarea aduce şi unele beneficii cu caracter general, cum sînt:

- servicii comune de marketing şi vînzare a produselor petroliere şi petrochimice;
- reducerea numărului de rezervoare de depozitare a produselor din rafinărie şi petrochimie, destinate a fi consumate de un compartiment sau altul;
- reducerea personalului auxiliar destinat serviciilor generale, întreţinere, supraveghere etc.
- reducerea costurilor totale, ca urmare a eliminării unor taxe, impozite pe circulaţia mărfurilor, cheltuieli de transport, asigurări etc.

Analiza subiectului anunţat în titlul presupune stabilirea cadrului general de dezvoltare a petrochimiei pe plan mondial în acest deceniu şi, evident, locul pe care îl ocupă şi mai ales ar trebui să-l ocupe industria de prelucrare a ţiţeiului şi petrochimia din România.

Criza petrolului din anii 1980 a dus la reducerea pe plan mondial a unor importante capacităţi de prelucrare a ţiţeiului. Această perioadă este în prezent depăşită, factorul de utilizare a instalaţiilor de distilare primară (D.A.) a crescut de la 69% în 1987, la peste 80% în 1990.

Creşterea gradului de utilizare a rafinăriilor se află în continuă creştere şi ca urmare a distrugerii unui însemnat număr de rafinării în zona Golfului, consecinţă a războiului din Golf [3,4] (tabelul 1).

Tabelul 1

CAPACITĂŢI MONDIALE DE PRELUCRARE A ŢIŢEIULUI (mil t/an ÎN 1990)

	Cracare catalitică	Hidrocracare	Reducere de viscozitate	Cocsare	Cracare termică	Hidroconversia reziduurilor
America de Nord	300	72	11	84	15	10
America de Sud	63	3	23	10	5	1
Europa de vest	100	16	70	14	18	1,5
Africa	10	2	4	1	0,2	–
Orientul Mijlociu	12	22	13	4	0,3	7
Japonia	33	8	1	1	2,5	0,5
Asia - Oceania	22	12	16	6	5	5
TOTAL	540	135	138	120	46	25

Paralel cu tendinţa de creştere a gradului de utilizare a rafinăriilor se preconizează o creştere fără precendent a complexităţii de prelucrare a ţiţeiului astfel [7]:

- Instalaţiile de cracare catalitică ating conversii de 55%, răspunzînd mai bine cerinţelor de creştere a consumului de benzină auto în dauna combustibililor grei, printr-o operare flexibilă şi cu costuri mai reduse.

- Creşterea consumului de distilate medii conduce la necesitatea dezvoltării instalaţiilor de hidrocracare, în ciuda faptului că acest tip de instalaţii sînt mai puţin atractive, în comparaţie cu instalaţiile de cracare catalitică, că urmare a investiţiilor şi a costurilor de operare mai ridicate.

- Creşterea capacităţilor instalaţiilor pentru reducerea de viscozitate ca urmare a posibilităţii de utilizare a reziduurilor de vid.

- Reformarea catalitică reprezintă încă cel mai răspîndit procedeu de ridicare a cifrei octanice a benzinelor provenite din instalaţiile de distilare atmosferică. Dezvoltarea proceselor de reformare catalitică, care produc hidrocarburi aromatice şi în mod special xileni, va avea de făcut faţă în viitor restricţiilor impuse conţinutului de hidrocarburi aromatice în combustibilii de motoare.

- Izomerizarea parafinelor inferioare conduce la îmbunătăţirea calităţii benzinelor auto, în absenţa tetraetilplumbului (T.E.P.). Capacităţile instalaţiilor de izomerizare se află cu mult sub capacităţile de reformare catalitică, în toate zonele geografice.

- Procesele de alchilare şi izomerizare a olefinelor C_3 şi C_4, provenite din cracarea catalitică, conduc, de asemenea, la ridicarea cifrei octanice a benzinelor auto.

- Cel mai recent procedeu dezvoltat, metilterţiarbutil eterul (MTBE), cunoaşte o puternică dezvoltare, ca urmare a capacităţii ridicate de creştere a cifrei octanice a benzinelor auto.

Dezvoltarea chimiei şi petrochimiei din ultimii 25 de ani a făcut ca produsele acestor industrii să devină un component cotidian al vieţii sociale contemporane, fiind utilizate sub diferite forme: îmbrăcăminte, alimente, cosmetice, medicamente, ambalaje, componente în automatică, electronică, comunicaţii, transporturi etc.

Resursele mondiale de ţiţei dovedite, precum şi cele cunoscute, fac posibilă dezvoltarea industriei petrochimice pe termen mediu, într-un ritm care să asigure necesităţile curente.

În perioada 1991-1995 se preconizează o dezvoltare a capacităţilor de producţie a etilenei (58 mil.t/an în 1991), cu 4,2% anual reprezentînd 15,8 mil.t, repartizate pe principalele zone geografice astfel: 26% Asia de sud-est, 18% America de Nord, 15% Ţările Arabe, 15% Europa, 14% America de Sud, 8% Comunitatea Statelor Independente, 3% Africa şi 1% Australia. În aceeaşi perioadă cererea de etilenă va creşte cu aproximativ 3,8% anual, iar gradul de utilizare a capacităţilor de producţie va fi de circa 87%.

Propilena (30 mil.t/an în 1991) obţinută, în principal, ca un coprodus al etilenei din instalaţiile de piroliză a hidrocarburilor şi ca produs secundar din rafinăriile de petrol, va cunoaşte o creştere de aproximativ 6 mil.t [5].

După etilenă, benzenul, care reprezintă o importantă materie primă petrochimică, va cunoaşte o creştere a cererii pentru consum de aproximativ 3,5% anual în următorii cinci ani. Creşterea mondială a capacităţilor de producţie a benzenului se estimează la circa 4% anual, prin realizarea unor noi instalaţii de dezalchilare a toluenului şi prin recuperarea acestuia din fracţiunile aromatice provenite din rafinărie şi din piroliza hidrocarburilor.

Cu o capacitate de 16,6 mil.t/an, toluenul se situează la jumătatea capacităţilor de producţie a benzenului. Aproximativ jumătate din toluenul produs este convertit prin dezalchilare în benzen, restul fiind folosit în industria de solvenţi, producţia de izocianaţi etc.

Producţia mondială de *p*-xilen este de aproximativ 10,3 mil.t, fiind utilizat aproape în întregime în procesele de fabricare a DMT şi a acidului tereftalic.

Producţia mondială de metanol a fost de circa 20 mil.t în 1991 şi se estimează să ajungă la circa 26 mil.t în 1996. Metanolul cunoaşte utilizări multiple, de la materie primă pentru sinteze chimice şi solvenţi, la aditivi pentru benzine auto (MTBE). Gradul de utilizare a capacităţilor instalate de metanol va oscila între 95-97% în următorii cinci ani [6].

Capacităţile de producţie a poliolefinelor (polietilena şi polipropilena) vor cunoaşte o creştere de circa 3,3% pe an, iar cererea o creştere de 4,2% pe an.

Capacităţile de producţie existente în ţara noastră pentru principalele produse petrochimice, comparativ cu cele pe plan mondial şi în Europa de vest, se prezintă astfel [6] (tabelul 2).

Tabelul 2

CAPACITĂŢILE INSTALATE ÎN 1991

	Mondial, mil. t/an	Europa de vest, mil. t/an	România, mil. t/an
Etilenă	58	14	0,72
Propilenă	30	8	0,35
Benzen	32	6	0,12
Toluen	16,6	3	0,25
Butadienă	6	2	0,18
Polietilenă (LDP+LLDP)	14	5	0,23
Polistiren	8	2,5	0,08
P.V.C.	17	5	0,17

Din examinarea datelor prezentate rezultă că ponderea producţiei principalelor produse petrochimice în România se află în limite rezonabile, determinate de necesităţile interne de consum şi de efectuarea unui export destinat acoperirii parţiale a ţiţeiului importat.

Dimensionarea unor instalaţii tehnologice, respectiv capacitatea lor de producţie, se stabileşte între anumite limite ale optimului economic, în funcţie de natura procesului petrochimic.

Din acest punct de vedere instalaţiile petrochimice existente în funcţiune se află la limita inferioară a optimului economic sau sub acesta, astfel încît nu se poate vorbi de o supradimensionare a capacităţilor de producţie, în comparaţie cu practica mondială.

Strategia dezvoltării în deceniul 1990 ia în consideraţie, cu prioritate, selectarea unor tehnologii avansate, flexibilitatea de operare a instalaţiilor de rafinare şi petrochimice, selecţia materiilor prime şi integrarea tehnologică şi mai ales energetică a proceselor. Protecţia mediului înconjurător necesită promovarea unor tehnologii "curate", la care se ajunge prin modificări de esenţă ale procedeelor, reciclarea unor produse secundare şi reutilizarea deşeurilor nebiodegradabile.

Practica distrugerii reziduurilor prin ardere sau îngropare este depăşită atît datorită consumului energetic, cît şi riscului de poluare a mediului.

Problema modernizării instalaţiilor petrochimice existente îmbină simultan ambele aspecte ale problemei, şi anume: îmbunătăţirea tehnologică şi reducerea poluării mediului ambiant.

În deceniul '90, calitatea produselor de rafinare a petrolului şi petrochimice va deveni o problemă prioritară, cu atît mai mult cu cît numărul producătorilor creşte, ca urmare a punerii în funcţiune a unor noi capacităţi în zona ţărilor arabe, America Latină, Africa etc.

Standardele de calitate a produselor petrochimice şi petroliere devin din ce în ce mai severe, astfel încît disciplina de producţie şi controlul calităţii acestora devin obiective de bază ale producătorilor.

Problema calităţii produselor se extinde dincolo de utilizările strict tehnice, în domeniul protecţiei consumatorilor, zonelor populate şi ale mediului ambiant.

Interzicerea adăugării compuşilor cu plumb în benzinele auto şi extinderea practicii de corectare a cifrei octanice cu ajutorul MTBE, este un exemplu în care problemele de protecţie a mediului influenţează evoluţia tehnologiilor.

Reducerea costurilor de operare şi în special a celor energetice reprezintă un handicap major, mai cu seamă pentru instalaţiile de prelucrare a ţiţeiului şi petrochimice mai vechi. Dacă rezultate spectaculoase nu se pot obţine, o reducere a costurilor de operare se poate realiza prin stimularea personalului de exploatare în obţinerea unor economii, printr-o atentă urmărire a procesului tehnologic, selecţionarea cu grijă a materiilor prime, urmărirea consumurilor specifice etc.

Concluzii

1. Restructurarea sectorului de prelucrare a ţiţeiului şi a petrochimiei în România beneficiază de existenţa unei experienţe relativ îndelungate în funcţionarea unor complexe petrochimice integrate, încă din etapele de concepţie şi realizare a acestui sector.

2. Modernizarea tehnologiilor realizate în deceniile '60, '70 presupune atragerea unor investitori străini, în diferite forme de cooperare practicate pe plan mondial.

3. Atingerea pragului de rentabilitate al sectorului de prelucrare a ţiţeiului se poate face printr-o integrare sinergetică cu petrochimia, nu atît în sensul unei rafinării, care lucrează pentru petrochimie, cît mai cu seamă în sensul unei rafinării, care devine prin natura proceselor tehnologice aplicate, un producător petrochimic.

4. Mutaţiile din domeniul tehnologiilor prelucrării ţiţeiului şi a petrochimiei sînt posibil de realizat datorită unei structuri flexibile de producţie, existenţei unei tradiţii româneşti, mai cu seamă în prelucrarea ţiţeiului, precum şi a unor specialişti formaţi în domeniul cercetării, dezvoltării şi ingineriei de proces.

Bibliografie

1. DODSON, A.J., "Synergies between U.S.Refining and Petrochemicals", 13-th World Petroleum Congress (20/6), Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
2. GROWER, B.G., "Petrochemical economic developments", 13-th World Petroleum Congress (19), Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
3. x x x World Economic Outlook - volume – 1.X.1990
4. x x x International World Petrochemicals, 1991
5. WILTZ, B., Petrole Informations, nr.1678, sep.1991, p.31.
6. VELEA, I. şi IVĂNUŞ, Gh., Monomeri de sinteză, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1980.
7. HEINRICH, G. şi alţii, "Mutations of World Refining: Challenges and Answers"13-th World Petroleum Congress (18/1), Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

Intrat în redacţie: 19.III.1992

RÜCHIRÔ CHÛJÔ

Dependenţa de frecvenţă a parametrilor RMN în polimetacrilatul de metil

CZ : 545.8 : 678.76

The frequency dependence represents a useful information in the study of static and dynamic polymer properties. Recently, i.e. after 1986, NMR measurements have been performed. In order to overcome the difficulties resulting from the fixed frequency specific to any NMR spectrometer, the author observed and interpreted the frequency dependence of the statistic and dynamic NMR parameters for the methyl polymethacrylate, by determinations on a great number of ^1H–NMR and ^{13}C–NMR.

Dependenţa de frecvenţă reprezintă o informaţie utilă atît în studiul proprietăţilor statice cît şi în studiul proprietăţilor dinamice ale polimerilor. Acest fapt se poate pune în evidenţă prin diferite tipuri de experimente, cum ar fi: dispersia dielectrică, dispersia mecanică şi spectroscopia RMN.

Excitaţia în aceste experimente se realizează prin aplicarea undelor transversale sau longitudinale şi răspunsurile sînt mai mult sau mai puţin afectate de aceste frecvenţe.

Măsurătorile de frecvenţă sînt cel mai des realizate în dispersia dielectrică apoi în dispersia mecanică şi în cele din urmă în RMN (după 1986). Cu alte cuvinte, studiile RMN s-au limitat la experimente izocrone. Acest fapt se datorează deosebirii dintre instrumente pentru măsurătorile respective; în dispersia dielectrică frecvenţe;ele se pot schimba cu uşurinţă pe un interval larg în timp ce în RMN frecvenţele sînt fixe pentru fiecare instrument.

În 1959 R. C h û j ô [1] a accentuat importanţa măsurătorilor în RMN de dependenţa de frecvenţă a polimerilor.

Cu toate acestea nu s-au publicat rezultate în acest sens pînă în 1986. Pentru a înlătura dificultatea datorată frecvenţei fixe a oricărui spectrometru RMN, se propune să se observe dependenţa de frecvenţă a parametrilor RMN statici [2]; spre exemplu rezoluţia (^1H şi ^{13}C), deplasările chimice (^1H şi ^{13}C) şi mecanismul de polimerizare, precum şi parametrii dinamici [3] ca: timpii de relaxare spin–reţea (T_1) (^1H şi ^{13}C) şi factorii de intensificare prin efect Overhauser nuclear (*NOE*) (^{13}C) ai polimetacrilatului de metil (PMMA), în colaborare cu grupul de cercetare RMN, de la Societatea Ştiinţei Polimerilor, din Japonia. Pentru aceasta s-au folosit diferite instrumente RMN din laboratoarele proprii. Astfel s-a înlăturat cu uşurinţă dificultatea menţionată prin utilizarea în paralel a acestor instrumente. Această lucrare este un rezumat al rezultatelor obţinute.

Partea experimentală

Metacrilatul de metil a fost purificat prin distilare fracţionată, uscat pe hidrură de calciu şi apoi distilat în vid înaintat înainte de a fi utilizat.

Toluenul, purificat prin metode uzuale şi uscat pe sodiu a fost amestecat cu o cantitate mică de butillitiu pentru îndepărtarea apei reziduale şi apoi uscat la vid înaintat.

Alfa, α'–azobisizobutironitrilul (AIBN) a fost recristalizat din metanol. Pentru polimerizare s-au distilat la vid înaintat într-un balon uscat ce conţine 5 mmol AIBN, 0,5 dm^3 toluen şi 1 mol de monomer.

După umplerea vasului de reacţie cu azot uscat, acesta a fost imersat într-un termostat la 60° C, timp de 24 h.

Apoi, amestecul de reacţie a fost turnat în 5 dm^3 metanol pentru precipitarea polimerului format. Polimerul a fost filtrat, spălat cu metanol şi apoi uscat la 50° C, timp de 24 h. Randamentul a fost 79%.

RÜCHIRÔ CHÛJÔ, Institutul de Tehnologie, Tokyo – Japonia

Cromatografia (GPC) PMMA s-a efectuat pe un cromatograf JASCOFLC-A10 prevăzut cu coloană Sholex A–80M (50 x 20) folosind tetrahidrofuranul ca eluent.

Greutatea moleculară medie a fost determinată folosind un osmometru cu presiune de vapori la 60° C în toluen.

$\overline{M}_n$(GPC) = 27,400 $\overline{M}_n$(VPO) = 28,500

$\overline{M}_w$(GPC) = 58,000

Condiţiile de măsurare RMN sînt diferite pentru măsurătorile statice şi dinamice.

Pentru măsurătoarea statică mostrele au fost înfiolate şi distribuite în locurile de testare cu o copie a instrucţiunilor de măsurare RMN cerînd următoarele condiţii: solvent $CDCl_3$, concentraţie 10 w/v %, standard intern TMS, temperatură 55° C.

Spectrele ^{1}H-RMN au fost măsurate pe aparate în undă continuă (CW) şi în puls (FT).

Memoria utilizată pentru achiziţie a fost între 4 şi 32 K, pentru spectrele ^{1}H-RMN, şi între 8 şi 32 K pentru spectrele ^{13}C-RMN. Rezoluţia digitală a spectrului RMN în transformată Fourier a fost 0,0003-0,0025 p.p.m. pentru spectrele ^{1}H-RMN şi 0,006-0,031 p.p.m. pentru spectrele ^{13}C-RMN.

Durata pulsului a fost aproape 45° C şi repetarea pulsului 4-20 s pentru spectrele ^{1}H–RMN şi 1-20 s pentru spectrele ^{13}C-RMN.

Aria picului a fost determinată prin integrarea electronică folosind metoda tăierii şi cîntăririi.

Acurateţea şi precizia măsurătorilor de intensitate prin aceste metode s-au găsit a fi în aceeaşi limită.

Pentru măsurătoarea dinamică, o soluţie de PMMA 10 W/v % în cloroform deuterat a fost degazată şi închisă sub azot în tuburi de 5mm (pentru măsurătorile ^{1}H-RMN) şi tuburi de diametru 10 mm (pentru măsurătorile de ^{13}C–RMN). Mostrele test au fost distribuite în locurile de testare.

O mostră distinctă (nr.1) a fost trecută prin mai multe locuri de testare în scopul obţinerii de date pe aceeaşi mostră analizată de mai multe instrumente.

Mai mult de atît, s-au făcut măsurători pe mostre de soluţii preparate din PMMA solid distribuit ca să se poată evalua vreun efect al condiţiilor de preparare a mostrei asupra datelor.

Metoda cerută de determinare a lui T_1 a fost metoda inversie-revenire, cu secvenţa pulsului de (180° - τ - 90° - t)$_n$

Întîrzierea pulsului τ şi t executate au avut următoarele intervale:

^{1}H – T_1	τ = 0,001-10 s	t = 4-20 s
^{13}C – T_1 a lui α–CH_3 şi CH_2	0,005-10	1-20
^{13}C – T_1 al carbonilor rămaşi	0,010-15	10-20

NOE a fost determinat din raportul intensităţilor fiecărui atom de carbon între spectrul complet decuplat şi spectrul parţial decuplat fără *NOE*. Condiţiile de execuţie pentru determinarea intensificării efectului Overhauser nuclear (*NOE*) în spectroscopia ^{13}C–RMN au fost după cum urmează:

timp de repetiţie puls	2-25 s
numărul de baleieri	1000-2048

Tipul instrumentelor folosite este dat în fiecare tabel (de exemplu, a treia coloană în tabelul 1). Spectrometrele acoperă un interval de frecvenţă de la 60 sau 90 pînă la 500 MHz în frecvenţa de rezonanţă a protonului.

Spectre ^{1}H–RMN: Deplasarea chimică, rezoluţie şi intensitatea semnalului

Spectrele ^{1}H-RMN ale PMMA în cloroform deuterat au fost măsurate pe 26 spectrometre, a căror frecvenţă de rezonanţă a variat de la 90 la 500 MHz. Datele spectrale selectate, ce conţin deplasarea chimică, intensitatea relativă şi rezoluţia sînt prezentate în tabelul 1.

DEPLASAREA CHIMICĂ. Datele de deplasare chimică a protonilor metoxi se împrăştie numai pe intervalul ±0,01 p.p.m. cu cîteva excepţii. Devierea standard este 0,0038 p.p.m. pentru 19 date obţinute de la instrumente de tip în puls (*FT*) şi 0,0169 p.p.m. pentru 7 date obţinute de la instrumente în undă continuă (*CW*). Deviaţiile standard pentru deplasările chimice ale protonilor de tip α-metil şi metilenic sînt mai mici decît 0,01 p.p.m. Deplasarea chimică a apei întîmplător introdusă în probe este prezentată în tabelul 1. Împrăştierea valorilor reflectă diferenţa conţinutului de apă în soluţiile mostră, care s-a găsit a fi de la 0,07 pînă la 0,20 %.

REZOLUŢIE. Ca măsuri ale rezoluţiei spectrale au fost adoptate două tipuri de valori; index de rezoluţie *A*, exprimat prin lăţimea la jumătate din înălţime a semnalului triadă *rr* în α-metil şi index de rezoluţie *B*, raportul înălţimii la punctul cel mai de jos între triadele *rr* şi *mr* ale semnalelor metil, *a*, şi suma înălţimilor acestor două semnale, *b* + *c* (fig. 1). Indexul de rezoluţie *A* reprezintă supleţea picului, în timp ce indexul de rezoluţie *B* determină gradul de separare a picului. Ambii indici au scăzut cu creşterea puterii cîmpului magnetic. În particular, indexul *B* a scăzut cu 1/10 de la 90 la 500 MHz.

Tabelul 1

MĂSURĂTORI DE SPECTRE ^{1}H-RMN ALE PMMA EFECTUATE PE 26 SPECTROMETRE ÎN 1982–1983

	Frecvență, MHz	Instrument[a]	Temperatură, °C	Intensitate[b]	Rezoluție[c]		Deplasare chimică[d]	
					A	*B*	*A*	*B*
G	90	FX – 90Q	55	4,89	0,099	0,1724	3,66 (0,06)	1,74 (0,05)
J	90	FX – 90Q	50	–	0,082	0,1463	3,59 (-0,01)	1,64 (-0,05)
L	90	FX – 90Q	55	4,74	0,094	0,1741	3,59 (-0,01)	–
O	90	FX – 90Q	55	5,08	0,081	0,1394	3,60 (0,00)	1,65 (-0,04)
S	90	FX – 90Q	55	4,99	0,086	0,1551	3,59 (-0,01)	1,73 (0,04)
A	100	FX – 100	55	5,03	0,070	0,0925	3,60 (0,00)	1,70 (0,01)
D	100	FX – 100	55	5,14	0,067	0,0976	3,61 (0,01)	1,63 (-0,06)
E	100	PS – 100 (FT)	55	3,81	0,119	0,2383	3,60 (0,00)	1,75 (0,06)
C	100	PS – 100[x]	55	4,89	0,083	0,1283	3,59 (-0,01)	1,68 (-0,01)
F	100	PS – 100[x]	55	4,60	0,070	0,1031	3,59 (-0,01)	1,67 (-0,02)
P	100	PS – 100[x]	55	4,87	0,084	0,1263	3,62 (0,02)	1,72 (0,03)
R	100	PS – 100[x]	55	5,00	0,096	0,2145	3,60 (0,00)	–
B	100	MH – 100[x]	55	4,76	0,056	0,2081	3,62 (0,02)	1,78 (0,09)
J	100	MH – 100[x]	55	5,01	0,088	0,1373	3,57 (-0,03)	–
Y	100	MH – 100[x]	55	4,91	0,060	0,1082	3,59 (-0,01)	1,70 (0,01)
H	200	FX – 200	55	5,06	0,043	0,0255	3,59 (-0,01)	1,73 (0,04)
I	200	FX – 200	55	4,95	0,047	0,0648	3,59 (-0,01)	1,66 (-0,03)
Q	200	FX – 200	55	4,74	0,041	0,0535	3,60 (0,00)	1,71 (0,02)
M	200	XL – 200	55	4,41	0,052	0,0369	3,66 (0,00)	–
W	270	GX – 270	50	4,96	0,040	0,0308	3,60 (0,00)	1,58 (-0,11)
Z	270	GX – 270	55	5,15	0,038	0,0276	3,60 (0,00)	1,69 (0,00)
X	360	AM – 360	50	5,16	0,034	0,0175	3,59 (-0,01)	1,75 (0,06)
K	400	FX – 400	45	5,09	0,035	0,0131	3,60 (0,00)	1,76 (0,07)
U	400	GX – 400	55	5,23	0,040	0,0078	3,60 (0,00)	1,60 (-0,09)
N	500	GX – 500	50	4,12	0,034	0,0170	3,60 (0,00)	1,56 (-0,13)
T	500	FX – 500S	55	4,90	0,030	0,0100	3,59 (-0,01)	1,73 (0,04)

[a] Asteriscul indică metoda undă continuă.

[b] Intensitatea relativă a $3(CH_2 + \alpha - CH_3)/OCH_3$.

[c] *A*, lățimea la jumătate din înălțime (p.p.m.) a semnalului α–CH_3 (*π*); *B*, $a/(b+c)$ (fig. 1)

[d] Deplasări chimice (p.p.m.) a semnalelor OCH_3 (*A*) și H_2O (*B*). Valorile în paranteză reprezintă $(x_i - \overline{x})$

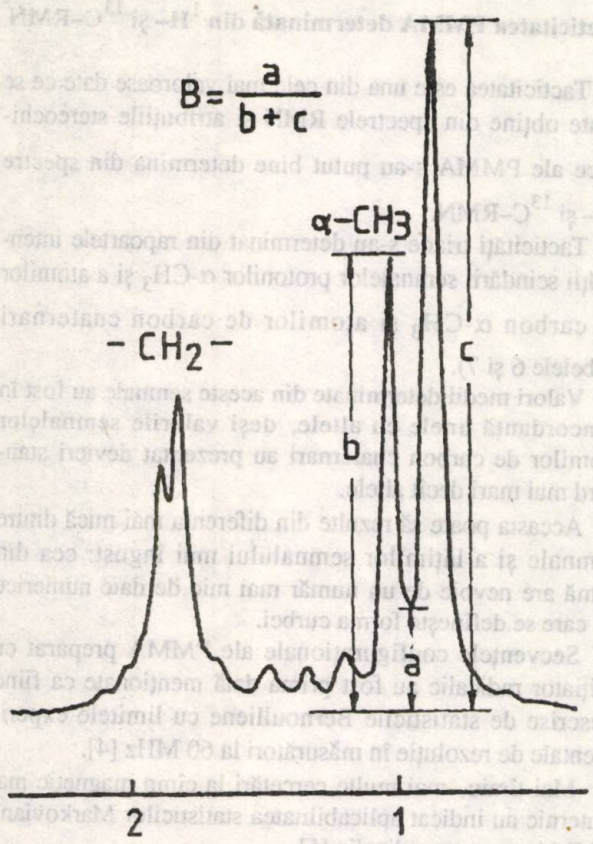


Fig. 1. Spectrul RMN al protonilor α-CH_3 în PMMA măsurat în $CDCl_3$ la 55° C şi 100 MHz

Tabelul 2

DEPLASĂRI CHIMICE ^{1}H–RMN (p.p.m.) ŞI INTENSITATEA PICULUI PMMA

Atribuţie	*FT* ($n = 19$)		*CW* ($n = 7$)	
	$\overline{x}$	σ^a	$\overline{x}$	σ^a
α–CH_3 *rr*	0,869	0,0048	0,870	0,0056
mr	1,030	0,0036	1,033	0,0053
mm	1,214	0,0071	1,211	0,0077
CH_2 *rr*	1,823	0,0051	1,824	0,0085
rm	1,897	0,0059	1,899	0,0081
OCH_3	3,596	0,0038	3,600	0,0169
$CHCl_3$	7,287	0,0143	7,298	0,0268
$3(CH_2+\alpha–CH_3)/OCH_3$ [b]	4,938[c]	0,1561[c]	4,947	0,053

[a] $\sigma = \sqrt{\sum (x_i - \overline{x})^2 / n}$

[b] Intensitate relativă

[c] $n = 18$

INTENSITATE. Cu cîteva excepţii datele de intensităţi relative $3(CH_2 + \alpha–CH_3) / OCH_3$ au fost în acord cu valoarea aşteptată de deviere 5 şi 5 %, aşa cum este arătat în tabelul 1.

Printre spectrometrele în undă continuă (*CW*), un instrument de rutină JNM-MH-100 se pare că duce la obţinerea de rezultate bune ale determinărilor cantitative, comparabile cu cele obţinute cu instrumente mai complexe.

Deplasarea chimică ^{13}C–RMN, rezoluţie şi intensitatea semnalului

Spectrele ^{13}C-RMN au fost măsurate pe 24 instrumente, a căror frecvenţă de rezonanţă a variat între 15 şi 125 MHz. Datele sînt rezumate în tabelele 3 şi 4.

DEPLASAREA CHIMICĂ. Toţi atomii de carbon cu excepţia unui metoxi au fost sensibili la tacticitatea lanţului polimer. Numărul picurilor distincte depinde de puterea cîmpului magnetic.

În tabelul 4 sînt prezentate valorile medii şi deviaţiile standard pentru deplasarea chimică cu numărul de determinări, *n*. Deviaţiile variază de la 0,1 pînă la 0,3 p.p.m., excluzînd pe cele pentru atomii de carbon metoxi şi atomul de carbon din $CDCl_3$. Deplasarea chimică ^{1}H-RMN, pentru acelaşi caz spre deosebire de precizia deplasării chimice a atomilor de carbon metoxi şi a atomului de C din $CDCl_3$, a fost mai bună decît pentru ceilalţi.

REZOLUŢIE. Rezoluţia spectrului ^{13}C-RMN este exprimată numeric prin doi indici ca în cazul ^{1}H-RMN; index de rezoluţie *A*, lăţimea la jumătate din înălţime a semnalului atomului de carbon din grupa carbonil în *rrrr* pentadă şi index de rezoluţie *B*, raportul înălţimii celui mai jos punct între pentada *rrrr* şi pentada *rrrm* ale semnalelor atomilor de carbon ai grupei carbonil la suma înălţimii picurilor acestora (fig. 2).

Ambii indici de rezoluţie au scăzut cu creşterea puterii cîmpului magnetic, deşi îmbunătăţirea în rezoluţie nu a fost remarcabilă ca în cazul ^{1}H-RMN. Indicii de rezoluţie în cazul ^{13}C-RMN par să se împrăştie pe un interval mai larg, în strînsă dependenţă de un anume instrument, spre deosebire de cazul ^{1}H-RMN.

INTENSITATE. Intensitatea relativă a picurilor pentru carbonil (metoxi + metilen) şi pentru atomii de carbon cuaternari în funcţie de atomul de carbon din α-metil este prezentată în tabelul 3. Acurateţea acestor valori a fost mai săracă decît a celor pentru ^{1}H-RMN.

Numai patru instrumente au produs date în acord cu valorile aşteptate în toate cele trei intensităţi relative cu o deviere ±10 %. (*A*, *C*, *G*, şi *L* în tabelul 3.)

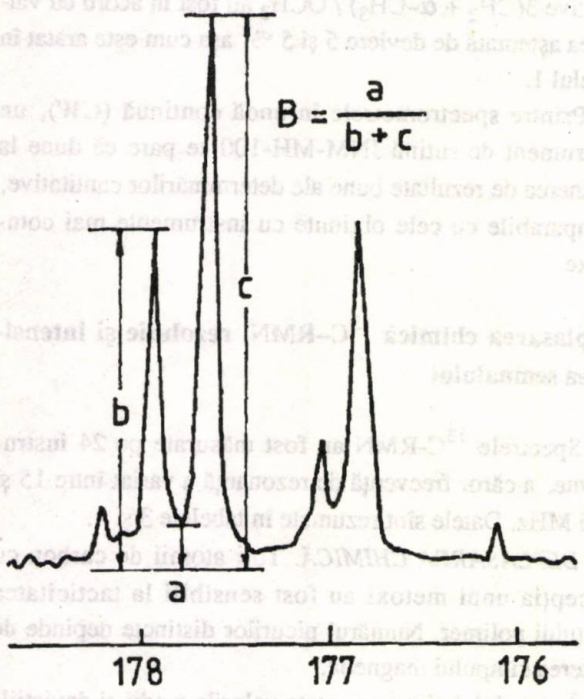


Fig. 2. Spectrul RMN al atomului de carbon CO în PMMA măsurat în $CDCl_3$ la 55° C şi 25,0 MHz

Devierile au fost ±20% în medie pentru datele obţinute de la instrumente de 22,5 sau 25 MHz. Pe de altă parte intensităţile relative obţinute pe instrumente de 15 şi 50 MHz în general, au indus deviaţii negative mari.

Una din originile erorilor în aceste măsurători cantitative este variaţia în valorile *NOE*. Valorile *NOE* pentru fiecare atom de carbon măsurate la 22,5 şi 25 MHz sînt aprope de 2,99 şi deosebirea dintre tipurile de atomi de carbon nu a fost destul de mare ca să perturbe măsurătorile de intensitate în mod semnificativ. Totuşi *NOE* a scăzut cu creşterea puterii cîmpului magnetic în mod semnificativ în strînsă dependenţă de tipul atomului de carbon.

Intensităţile relative ale picurilor prezentate în tabelul 3 au fost corectate prin valorile *NOE* şi rezultatele sînt arătate în tabelul 5.

În măsurătorile efectuate s-au obţinut aceleaşi erori relative (±10%) la puterea cîmpului de 22,5 - 67,5 MHz.

Valorile corectate pentru 90,6 şi 100 MHz au mai indus devieri negative.

Aceasta, probabil se datorează saturării acestor rezonanţe din cauza utilizării în măsurători a repetiţiei pulsului de aproximativ 1 s la 90,6 şi 100 MHz efectuate în această lucrare, în timp ce timpii de relaxare spin-reţea cresc cu un factor de cel mult 2,5 cînd cîmpul magnetic se schimbă de la 25 la 100 MHz.

Tacticitatea PMMA determinată din ^{1}H- şi ^{13}C-RMN

Tacticitatea este una din cele mai valoroase date ce se poate obţine din spectrele RMN şi atribuţiile stereochimice ale PMMA s-au putut bine determina din spectre ^{1}H- şi ^{13}C-RMN.

Tacticităţi triade s-au determinat din rapoartele intensităţii scindării semnalelor protonilor α-CH_3 şi a atomilor de carbon α-CH_3 şi atomilor de carbon cuaternari (tabelele 6 şi 7).

Valori medii determinate din aceste semnale au fost în concordanţă unele cu altele, deşi valorile semnalelor atomilor de carbon cuaternari au prezentat devieri standard mai mari decît altele.

Aceasta poate să rezulte din diferenţa mai mică dintre semnale şi a lăţimilor semnalului mai îngust: cea din urmă are nevoie de un număr mai mic de date numerice cu care se defineşte forma curbei.

Secvenţele configuraţionale ale PMMA preparat cu iniţiator radicalic au fost prima dată menţionate ca fiind descrise de statisticile Bernoulliene cu limitele experimentale de rezoluţie în măsurători la 60 MHz [4].

Mai tîrziu, mai multe cercetări la cîmp magnetic mai puternic au indicat aplicabilitatea statisticilor Markoviane PMMA preparat radicalic [5].

Valori medii ale tacticităţii măsurate prin ^{1}H-RMN la frecvenţe diferite s-au calculat din datele din tabelul 6 şi prezentate în tabelul 8. Valorile 4 IS / H^2, care ar trebui să fie egale cu unitatea pentru polimerii Bernoullieni [6] sînt mai mici decît unitatea în toate măsurătorile.

Raportul semnal-zgomot de fond şi gradul de separare a picurilor a fost mult mărit la cîmp magnetic mai puternic.

În scopul de a dovedi devierea de la unitate, măsurătorile s-au efectuat de cinci ori pe aceleaşi spectrometre la 400 şi respectiv 500 MHz. Rezultatele indică valorile 4 IS / H^2 ca fiind mai mici decît unitatea (tabelul 8).

Deci, se poate spune, cu siguranţă că tacticitatea PMMA preparat radicalic deviază uşor de la statisticile Bernoulliene.

Efectul semnalului RMN din fragmentul iniţiator

În tabelul 8 se observă o dependenţă slabă de puterea cîmpului magnetic în valorile lui 4 IS / H^2. Aceasta se datorează coalescenţei picurilor protonilor α-CH_3 cu cele ale semnalului din fragmentul iniţiator (fig. 3) [7].

Atribuţia semnalelor fragmentului iniţiator a fost confirmată prin compararea spectrului cu cel al poli(metilmetacrilatului-d_8) preparat din AIBN şi de asemenea cu spectrul PMMA din AIBN-d_{12} [8].

Tabelul 3

MĂSURĂTORI DE SPECTRE ^{13}C–RMN ALE PMMA EFECTUATE PE 26 SPECTROMETRE ÎN 1982 – 1983

	Frecvenţa, MHz	Instrument	Temperatură °C	Intensitate[a]			Rezoluţie[b]		Deplasare[c] chimică	
				A	*B*	*C*	*A*	*B*		
B	15,0	FX – 60	55	(2,30)	(3,00)	(2,90)	–	0,1448	17,17	(0,27)
R	15,0	FX – 60Q	25	(4,02)	(3,49)	(4,29)	–	0,1078	16,57	(-0,33)
G	22,5	FX – 90Q	25	0,91	1,95	1,03	–	0,1754	16,90	(0,00)
J	22,5	FX – 90Q	50	(3,14)	(4,12)	(3,54)	–	0,0277	16,92	(0,02)
L	22,5	FX – 90Q	55	1,05	2,11	1,10	0,115	0,0530	16,92	(0,02)
O	22,5	FX – 90Q	55	0,85	1,98	0,99	0,158	0,1477	17,18	(0,28)
V	22,5	FX – 90Q	55	0,84	2,01	1,07	0,100	0,0411	16,94	(0,04)
P	22,5	R90 – H	23	0,81	1,86	0,99	0,084	0,0366	16,61	(-0,29)
A	25,0	FX – 100	55	0,98	2,12	1,03	0,078	0,0308	17,01	(0,11)
C	25,0	FX – 100	55	1,0	2,0	1,1	–	0,1172	16,81	(-0,09)
D	25,0	FX – 100	55	1,22	2,11	1,11	0,131	0,0810	17,08	(0,18)
F	25,0	FX – 100	55	0,83	1,91	0,95	–	0,0975	16,96	(0,06)
S	25,0	FX – 100	55	0,76	1,98	1,03	–	0,0752	16,94	(0,04)
E	25,0	PS – 100	55	(3,45)	(3,52)	(2,83)	–	0,1301	16,82	(-0,08)
H	50,1	FX – 200	55	0,59	1,69	0,88	0,080	0,0126	16,91	(0,01)
I	50,1	FX – 200	55	0,35	1,94	0,93	0,093	0,0393	17,10	(0,20)
Q	50,1	FX – 200	55	0,67	1,74	0,94	0,110	0,0589	16,93	(0,03)
M	50,3	XL – 200	55	1,15	2,22	1,60	–	0,0939	16,93	(0,03)
W	67,8	GX – 270	50	0,40	1,38	0,65	0,081	0,0417	16,83	(-0,07)
Z	67,8	GX – 270	55	0,55	1,52	0,75	0,074	0,0605	16,94	(0,04)
X	90	AM – 360	50	0,43	1,33	0,70	0,100	0,0073	16,85	(-0,05)
K	100	FX – 400	25	1,10	2,24	1,18	0,090	0,0494	16,46	(-0,44)
U	100	FX – 400	55	0,33	1,54	0,67	0,059	0,0333	16,96	(0,06)
N	125	GX – 500	50	(1,85)	(2,89)	(2,22)	0,061	0,0424	16,84	(-0,06)

[a] Intensităţi relative ale CO / $\alpha-CH_3$ (*A*), (OCH_3+CH_2) / $\alpha-CH_3$ (*B*) şi atomi cuaternari / $\alpha-CH_3$ (*C*). Valorile în paranteze s-au determinat din înălţimea picurilor.

[b] *A*, lăţimea la jumătate din înălţime (p.p.m.) a semnalului CO (*mm*); *B*, *a* / (*b* + *c*) (fig. 2)

[c] Deplasări chimice (p.p.m.) ale semnalului α–CH_3 (*m*). Valorile în paranteze reprezintă ($x_i - \overline{x}$)

Tabelul 4

DEPLASĂRI CHIMICE ^{13}C–RMN (p.p.m.) ALE PMMA MĂSURATE PE UN NUMĂR DE SPECTROMETRE ÎN 1982 – 1983

Atribuţia	$\overline{x}$	σ^a	n
α–CH_3 *rr*	16,899	0,1661	24
mr	19,025	0,1120	24
mm	21,322	0,1579	17
Quat. *rr*	44,808	0,1257	24
mr	45,120	0,1211	24
mm	45,725	0,1047	20
OCH_3	51,667	0,0544	24
CH_2 *mr*	52,755	0,1720	23
mmr	53,574	0,2140	20
rrrr	54,249	0,3067	23
rrrm	54,571	0,0984	22
rrmr	54,636	0,0892	7
rrmrm	54,710	0,0600	2
$CDCl_3$	77,070	0,0587	24
CO *rmmr*	176,053	0,1967	15
mmmr	176,250	0,0777	6
mmrr + *rmrr*	176,831	0,1227	23
rmrm	177,018	0,1234	23
rrr	177,646	0,1349	24
rrm	177,918	0,1200	24
mrm	178,205	0,1409	17
CO/ $\alpha-CH_3$	1,183	0,2716	19
$(OCH_3+CH_2)/\alpha$–CH_3	2,115	0,3927	19
Quat. C/ $\alpha-CH_3$	1,379	0,2179	19

[a] $\sigma = \sqrt{\sum (x_i - \overline{x})^2 / n}$

Tabelul 5

INTENSITĂŢILE SEMNALELOR ^{13}C–RMN ALE PMMA ÎN $CDCl_3$ LA 55 °C

Frecvenţă, MHz	n^a	Intensitatea semnalului [b]					
		Observată			Corectată *y NOE*		
		A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
22,5	3	0,86	1,93	1,00	1,11	2,15	1,07
25	3	0,86	2,00	1,00	1,04	2,07	1,08
50	3	0,54	1,45	0,92	0,87	1,80	1,14
67,5	1	0,55	1,52	0,75	1,01	1,94	0,96
90,6	1	0,43	1,33	0,70	0,62	1,61	0,72
100	1	0,33	1,54	0,67	0,60	2,05	0,84

[a] Numărul determinărilor.

[b] *A*, *B* şi *C* indică intensităţi relative ale C=O / α–CH_3, (OCH_3+CH_2) / $\alpha-CH_3$ şi C cuaternar / $\alpha-CH_3$.

Tabelul 6

TACTICITATEA (%) PMMA DETERMINATĂ PRIN SPECTROSCOPIE ^1H–RMN

	Instrument	I	H	S
O	FX – 90Q	3,3	35,3	61,4
A	FX – 100	2,8	34,0	63,2
D	FX – 100	3,9	34,9	61,2
F	PS – 100^X	4,1	34,2	61,8
P	PS – 100^X	4,4	36,4	59,1
R	PS – 100^X	5,7	37,3	57,0
Y	MH – 100^X	3,3	34,2	62,5
H	FX – 200	3,7	35,6	60,7
Q	FX – 200	5,4	33,7	60,9
M	XL – 200	5,0	35,0	60,0
W	GX – 270	3,8	34,5	61,7
Z	GX – 270	4,8	33,8	61,4
X	AM – 360	4,3	33,6	62,2
K	FX – 400	3,9	34,7	61,4
U	GX – 400	3,4	34,9	61,7
N	GX – 500	2,4	35,3	62,3
T	GX – 500S	3,5	33,1	63,4
	$\overline{x}$	4,0	34,7	61,3
	σ	0,9	1,0	1,5

Tabelul 7

TACTICITATEA (%) PMMA DETERMINATĂ PRIN SPECTROSCOPIE ^{13}C-RMN

	Instrument	α-CH_3			Atomi cuaternari		
		I	H	S	I	H	S
G	FX – 90Q	2,7	38,1	59,3	4,6	34,0	61,3
O	FX – 90Q	–	–	–	3,0	33,3	63,7
V	FX – 90Q	4,4	33,0	62,6	6,3	31,2	62,5
P	R90 – H	3,5	36,5	60,0	3,9	37,0	59,0
A	FX – 100	2,7	36,8	60,5	3,1	33,4	65,3
C	FX – 100	6,1	33,9	60,0	–	–	–
D	FX – 100	2,0	32,7	65,3	5,2	29,8	65,0
F	FX – 100	1,8	33,6	64,6	3,0	34,6	62,4
S	FX – 100	3,2	35,4	61,3	3,3	35,4	61,4
H	FX – 200	3,2	34,9	61,9	3,4	35,2	61,5
I	FX – 200	2,5	36,6	60,8	4,2	35,4	60,4
Q	FX – 200	2,2	34,9	62,9	2,4	31,3	66,4
W	GX – 270	2,3	32,4	65,3	2,4	37,9	59,7
Z	GX – 270	5,1	36,1	58,8	5,7	42,1	52,2
X	AM – 360	1,8	34,2	63,9	1,9	35,9	62,2
K	FX – 400	1,1	35,2	63,7	–	–	–
U	GX – 400	3,7	34,7	61,5	4,3	38,7	57,0
N	GX – 500	3,1	33,0	63,9	–	–	–
	$\bar{x}$	3,0	34,8	62,2	3,8	35,0	61,3
	σ	1,3	1,6	2,0	1,3	3,1	3,4

Tabelul 8

VALORI MEDII ALE TACTICITĂŢII PENTRU PMMA MĂSURATE LA DIFERITE PUTERI ALE CÎMPULUI

Frecvenţă, MHz	*n*	Tacticitate, %			$\frac{4IS}{H^2}$
		I	H	S	
100	6	4,0	35,2	60,8	0,79
200	3	4,7	34,8	60,5	0,94
270	2	4,3	34,2	61,5	0,90
360	1	4,3	33,6	62,2	0,95
400	2	3,7	34,8	61,5	0,75
400[a]	(5)	3,5	33,6	62,9	0,78
500	2	3,0	34,2	62,8	0,64
500[a]	(5)	3,2	24,0	62,8	0,70

[a] Rezultate din cinci încercări pe acelaşi spectrometru

Tacticitatea triadă a PMMA preparat din AIBN a fost determinată din spectrul RMN pe 500 MHz neglijînd contribuţia semnalelor fragmentului de iniţiator. Valorile corectate ale tacticităţii astfel obţinute au fost uşor coborîte în triadele izotactice şi heterotactice, în timp ce în triada sindiotactică au crescut aşa cum rezultă prin comparaţie cu datele din spectrul de 100 MHz (tabelul 9).

În experimentul de 100 MHz este imposibil să se înlăture coalescenţa datorată rezoluţiei slabe (insuficiente). Mai mult de atît, valorile corespunzătoare sînt foarte apropiate una de alta, atît pentru PMMA preparat cu AIBN, cît şi pentru PMMA preparat cu BBO (peroxid de benzoil). Condiţia de polimerizare pentru aceasta din urmă a fost desrisă în alt loc [7].

Timpii de relaxare spin–reţea ai PMMA în spectroscopia ^{1}H–RMN (^{1}H–T_1)

^{1}H-T_1 s-a măsurat pe 27 spectrometre a căror frecvenţă de rezonanţă a variat între 60 şi 500 MHz. Datele individuale T_1 pentru protonii α-CH_3, triade *ir*, *rr* şi *mr* şi pentru protonii CH_2 şi OCH_3 sînt prezentate în tabelul 10 în ordinea crescătoare a frecvenţei de rezonanţă.

Valorile ^{1}H–T_1 cresc cu creşterea puterii cîmpului magnetic. Valorile obţinute la oricare frecvenţă fixă se împrăştie foarte puţin cu cîteva excepţii. Precizia pentru ^{1}H-T_1 al protonilor α-CH_3 şi al protonilor CH_2 este aproximativ de 5%. Aceste valori T_1 pot fi considerate ca date caracteristice pentru un polimer obţinut în anumite condiţii.

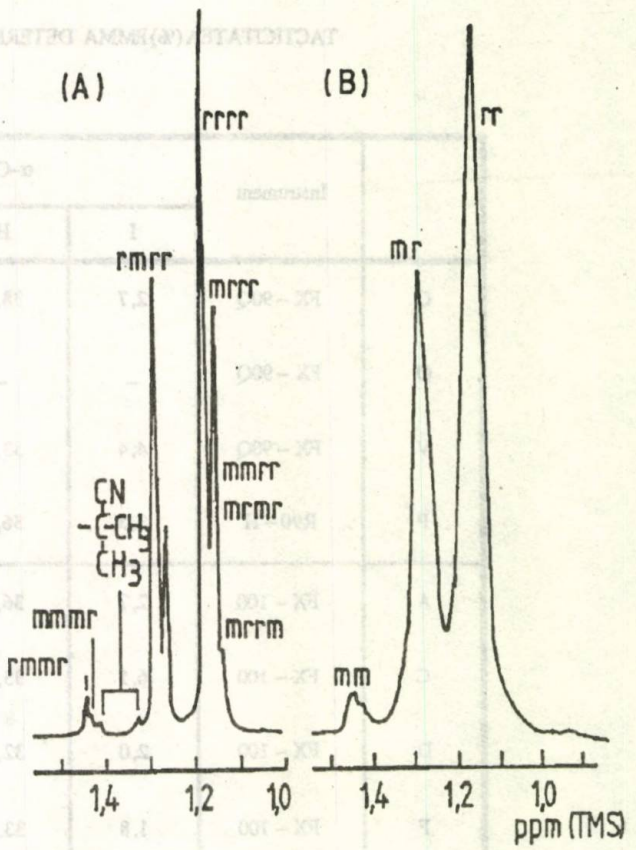


Fig. 3. Spectrele ^{1}H-RMN la 500 MHz (*A*) 100 MHz (*B*) ale protonilor α-metil din PMMA preparat cu AIBN în benzen la 60° C

Tabelul 9

FRACŢIUNILE TACTICITĂŢILOR TRIADELOR PENTRU PMMA DETERMINATE LA 100 ŞI 500 MHz CU ŞI FĂRĂ CORECŢIE

Frecvenţă, MHz	Iniţiator	Tenacitate, %[a]			$\frac{4IS}{H^2}$
		I	H	S	
100	AIBN	4,4	33,3	62,3	0,992
500	AIBN	3,7	35,0	61,2	0,745
500[b]	AIBN	3,4	34,7	61,9	0,691
100	BPO	3,7	34,1	62,2	0,781
500	BPO	3,2	34,6	62,2	0,655

[a] Valori medii pentru 5 încercări.
[b] Valorile cercetate pentru semnalele fragmentului AIBN.

Tabelul 10

MĂSURĂTORILE DE ^1H–T_1 (ms) PENTRU PMMA ÎN $CDCl_3$ LA 55° C CU SPECTROMETRIE DIFERITE LA FRECVENȚE DIFERITE

Incercare[a] Exp.	Frecvență, MHz	Instrument	Temperatură, °C	α–CH_3[b]		CH_2[b]	OCH_3[b]
				rr (0,87)	*mr* (1,03)	*rrr* (1,82)	(3,60)
A(1)	60	FX – 60	55	50	60	40	140
B(1)	90	FX – 90Q	55	75	89	67	281
X(1)	90	FX – 90Q	55	68	79	62	306
Y(1)	90	FX – 90Q	55	72	85	66	333
D(1)	100	FX – 100	55	75	86	71	393
E(1)	100	FX – 100	55	73	88	71	336
E(11)	100	FX – 100	55	73	86	67	418
F(9)	100	FX – 100	55	70	80	140	300
C(1)	100	FX – 100	24	55	63	72	358
D(13)	100	FX – 100	27	60	69	62	350
H(1)	200	FX – 200	55	108	124	139	553
I(1)	200	XL – 200	55	121	145	137	590
J(5)	200	XL – 200	55	110	130	140	620
T(1)	200	FX – 200	55	113	131	138	537
U(1)	200	XL – 200	55	113	128	136	499
G(1)	200	FX – 200	24	104	106	167	681
H(1)	200	FX – 200	24	104	110	168	643
K(1)	270	GX – 270	55	143	174	209	851
L(7)	270	GX – 270	55	140	150	190	440
W(1)	360	AM – 360	55	188	205	275	963
M(1)	400	GX – 400	55	212	223	313	1367
M(1)	400	GX – 400	55	207	221	316	1046
N(1)	400	GX – 400	55	205	215	315	1130
O(8)	400	GX – 400	55	205	224	320	1128
P(1)	400	GX – 400	55	210	230	320	1130
Q(6)	400	GX – 400	55	210	220	320	980
V(1)	400	GX – 400	55	210	210	320	1150
R(1)	500	GX – 500	55	257	253	392	730
R(1)	500	GX – 500	55	249	253	339	1191
AA(1)	500	GX – 500	55	266	265	410	1440
BB(1)	500	GX – 500	55	264	269	414	1303

[a] Cifrele din paranteză indică numărul mostrei.

[b] Cifrele din paranteză indică deplasarea chimică măsurată la 55 °C în $CDCl_3$.

Datele ^{1}H-T_1 pentru protonii OCH_3 au produs deviaţii standard puţin mai mari, în parte datorate valorilor lungi ale lui T_1. Protonii α-CH_3 în triada *mr* au indus ^{1}H-T_1 mai lungi decît aceia în triada *rr* la fiecare frecvenţă de rezonanţă. Rezultatele confirmă în mod clar observaţiile similare, făcute de mai mulţi cercetători [9].

În figura 4, valorile medii ale lui ^{1}H-T_1 sînt reprezentate funcţie de frecvenţă de rezonanţă pentru protonii respectivi. După cum se vede în mod clar în această figură, valorile T_1 cresc liniar cu creşterea frecvenţei de rezonanţă pentru fiecare proton, dar panta liniei drepte este considerabil mai mică pentru protonii -CH_3 în comparaţie cu alţii.

De aici rezultă, că protonii α-CH_3 manifestă ^{1}H-T_1 mai scurt decît al protonilor CH_2 la frecvenţe mai înalte decît 100 MHz, deşi cel dintîi are protoni în vecinătate mai apropiată decît protonii CH_2. Totuşi, pare a fi foarte complicat de analizat dependenţa de frecvenţă pentru relaxarea magnetică protonică prin modele simple pentru că studii anterioare de ^{1}H-RMN au dezvăluit relaxarea *cross* printre protoni [9].

Pentru obţinerea unor spectre cu rapoarte semnal-zgomot (*SIN*) mai mari se preferă cîmpuri magnetice statice mai înalte.

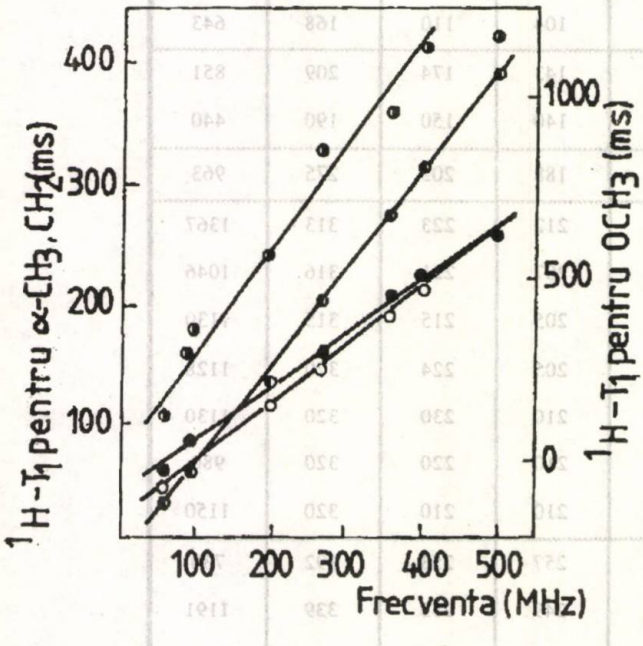


Fig. 4. Dependenţa de frecvenţă a lui ^{1}H-T_1 pentru PMMA măsurată în $CDCl_3$ la 55° C: ○, α-CH_3(*rr*); ●, α-CH_3(*mr*); ◐, CH_2 (*rr*); ◑, OCH_3

TABELUL 11

^{1}H-T_1 (ms) PENTRU PMMA MĂSURAT ÎN $CDCl_3$ LA 55° C LA FRECVENŢE DIFERITE

Frecvenţa, MHz	n^a	α-CH_3[b]		CH_2[b]	OCH_3[b]
		rr	*mr*	*rrr*	
60	1	50(–)	60(–)	40(–)	140(–)
90	3	72(4,0)	84(4,9)	65(3,3)	307(6,9)
100	3	74(1,3)[d]	87(1,1)[d]	70(2,7)[d]	382(9,0)[d]
100[c]	2	58(4,3)	66(4,5)	67(7,5)	354(1,1)
200	5	113(3,9)	132(5,4)	138(1,0)	560(7,5)
200[c]	2	104(0)	108(1,8)	168(0,3)	662(0,3)
270	2	142(0,1)	162(7,4)	200(4,7)	851(–)[e]
360	1	188(–)	205(–)	275(–)	963(–)
400	7	208(1,3)	220(2,7)	318(0,9)	1133(9,8)
500	4	259(2,3)	260(2,5)	389(6,9)	1166(20,5)

[a] Numărul de determinări.
[b] Cifrele din paranteză reprezintă precizia, %.
[c] Măsurătorile s-au efectuat la temperatura camerei (24 şi 27 °C).
[d] Datele *F*(9) au şters.
[e] Valoarea T_1 a lui *L*(7) pentru OCH_3 s-a şters.

Totuşi, figura 4 sugerează că, creşterea în ^{1}H-T_1 la puteri mari ale cîmpului magnetic necesită stabilirea unui timp mai lung ca timp de repetiţie între pulsurile semnalului *rf*, pentru măsurători. Aceasta va duce la descreşterea în practică a raportului SN obţinut într-o perioadă limitată de timp.

Timpii de relaxare spin–reţea în spectroscopia ^{13}C–RMN (^{13}C–T_1) a PMMA

^{13}C-T_1 pentru PMMA în $CDCl_3$ s-au măsurat la 55°C pe 27 instrumente, a căror frecvenţă de rezonanţă a variat de la 15 la 125 MHz.

Deviaţiile pentru ^{13}C-T_1 sînt mai mari decît acelea pentru ^{1}H-T_1 şi depăşesc 10 % în cîteva cazuri. Împrăştierea datelor nu pare să fie foarte mare ţinînd seama de tipul atomilor de carbon, deşi devierea pentru OCH_3 este ceva mai mare decît a altora, în mod asemănător cu cazul ^{1}H-T_1 pentru OCH_3.

Valorile ^{13}C-T_1 ale atomilor de carbon α-metil, cuaternari şi carbonil au fost determinate pentru semnalele scindate datorită tacticităţii.

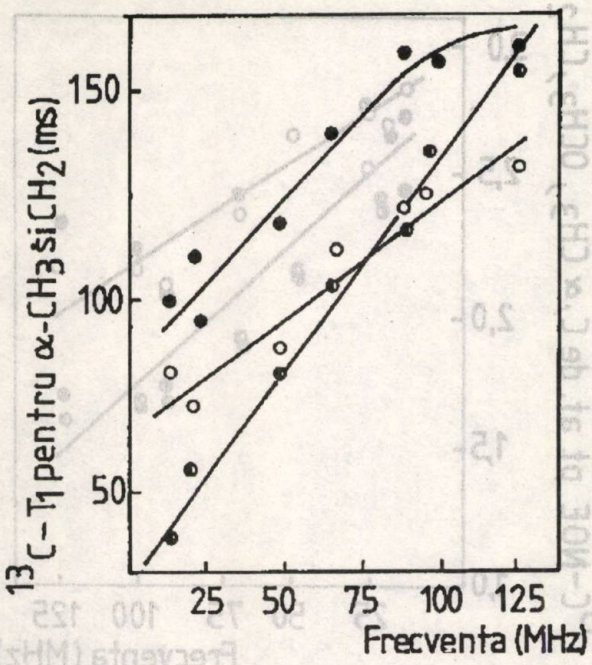


Fig. 5 Dependenţa de frecvenţă a ^{13}C-T_1 pentru atomii de carbon α-CH_3 şi CH_2 din PMMA măsurată în $CDCl_3$ la 55° C: ○, α-CH_3 (*rr*); ●, α-CH_3 (*mr*); ◐, CH_2

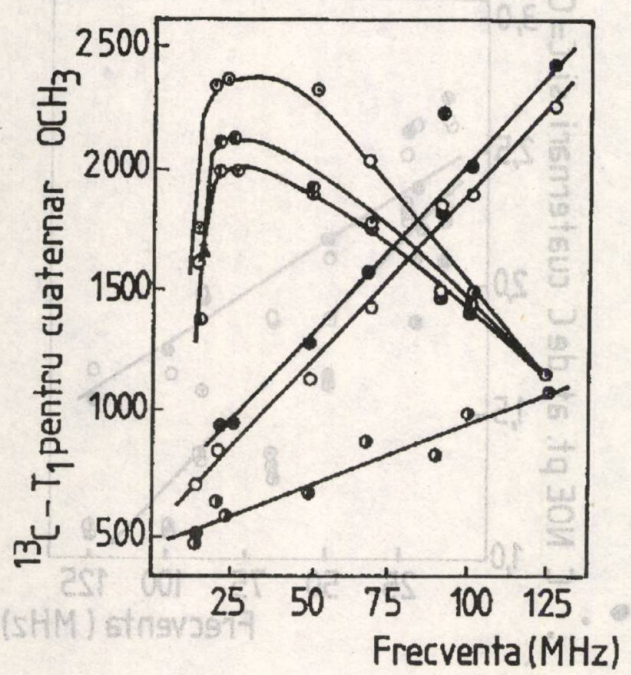


Fig. 6. Dependenţa de frecvenţă a lui ^{13}C-T_1 pentru atomii de carbon cuaternari, OCH_3 şi carbonil pentru PMMA măsurată în $CDCl_3$ la 55° C: ◑, cuaternar (*mr*); ◐, carbonil (*rrm*); ⊙, carbonil (*mmrr* + *rmrr*); ⊘, carbonil (*rrr*)

Atomii de carbon în secvenţa bogată în diadă *mezo* prezintă valori mai mari pentru ^{13}C-T_1 decît atomii de carbon din secvenţa bogată în diada *racemo*, aşa cum se observă şi pentru ^{1}H-T_1 al protonilor α-CH_3.

Rezultatele similare pe ^{13}C-T_1 pentru PMMA au fost obţinute de mai mulţi cercetători [10].

În figurile 5 şi 6 se ilustrează dependenţa de frecvenţă de rezonanţă a valorilor medii pentru ^{13}C-T_1. ^{13}C-T_1 pentru toţi atomii de carbon cu excepţia atomului de carbon al grupei carbonil creşte liniar cu creşterea frecvenţelor de rezonanţă. Atomul de C în triada *rr* produce un T_1 mai lung decît atomul de carbon în tetrade *rrr*, la frecvenţe mai joase, dar mai scurt la frecvenţe mai înalte, şi inversia în ordinea mărimii lui ^{13}C-T_1 pentru atomii de carbon α-CH_3 şi CH_2 are loc la frecvenţe între 67,5 şi 90,6 MHz.

Analize preliminare au arătat deja că aceste dependenţe de frecvenţă a atomilor de carbon α-CH_3, CH_2 şi OCH_3 pot fi interpretate cu un termen al modelelor moleculare în mişcare, în care mişcarea vectorului internuclear C–H este descrisă în termenii a trei mişcări independente suprapuse cu timpi de corelare diferiţi (detaliile vor fi descrise mai tîrziu).

^{13}C-T_1 pentru atomul de carbon al grupei carbonil descreşte cu creşterea frecvenţelor de rezonanţă peste 25 MHz. Relaxarea indusă de anizotropia deplasării chimice este posibilă pentru atomii de carbon în legătura π. Relaxarea prin acest mecanism devine importantă la cîmpuri magnetice înalte, deoarece contribuţia anizotropiei deplasării chimice asupra vitezei de relaxare este mult mai mare decît frecvenţa de rezonanţă [11]. Descreşterea mare în ^{13}C-T_1 a carbonului carbonilic în PMMA odată cu creşterea cîmpului magnetic indică creşterea contribuţiei anizotropiei deplasării chimice la relaxarea spin-reţea. Aceasta este prima observaţie pentru sistemul polimer unde a fost dovedită contribuţia anizotropiei deplasării chimice la relaxare. Deşi dependenţa de frecvenţă a relaxării ^{13}C a fost recent stabilită pentru polibutilmetacrilat, autorii au exclus descrierea datelor pentru carbonul carbonilic [12].

Timp T_1 mai lung în ^{13}C–RMN, la frecvenţe de rezonanţă mai înalte poate produce un dezavantaj mare în sensul că necesită un interval de timp mai mare între pulsuri, ceea ce are drept consecinţă descreşterea practică a raportului *S/N* obţinut într-o perioadă de timp limitată, deoarece măsurătoarea ^{13}C-RMN necesită de obicei acumulare interativă mai mult decît măsurătoarea ^{1}H-RMN.

Efectul Overhauser nuclear ^{13}C pentru PMMA

^{13}C-*NOE* afectează direct intensităţile semnalelor în spectrul ^{13}C-RMN astfel încît se doreşte evaluarea datelor de NOE şi precizia lor în analiza cantitativă. *NOE* împreună cu datele T_1 poate de asemenea furniza informaţii despre mişcarea segmentelor lanţurilor de polimer. Aici *NOE* se defineşte ca raportul dintre intensităţile sem-

nalelor observate cu şi fără iradierea protonilor. Valoarea maximă aşteptată teoretic a *NOE* este 2,988 dacă magnetizarea nucleară ^{13}C relaxează prin interacţiune dipolară cu nucleul ^{1}H. Precizia lui *NOE* a fost obţinută la fel de bună ca şi pentru ^{13}C-T_1. *NOE* obţinute la sau sub 25 MHz sînt de aproximativ 2,5-2,8 şi aproape de maximele teoretice aşteptate pentru toţi atomii de carbon carbonilici. Valorile lui *NOE* descresc cu creşterea intensităţii cîmpului magnetic după cum se vede în figurile 7 şi 8. Acesta este un alt dezavantaj pentru măsurarea spectrului la rapoarte S/N mari cu instrumente de cîmp magnetic înalt.

Merită a fi menţionat faptul că atomul de carbon cuaternar, care nu are atomi de hidrogen legaţi direct are valori *NOE* similare cu acelea pentru alţi atomi de carbon care au atomi de hidrogen legaţi direct ca CH_2 şi CH_3.

Relaxarea ^{13}C-spin-reţea a atomilor de carbon se pare a fi guvernată în special de interacţiunea dipolară cu protonii vecini în grupele metil şi metilen. Atomul de carbon din grupa carbonil induce valori *NOE* distincte mai mici decît alţi atomi de carbon şi valoarea devine aproape unu la frecvenţe observate mai înalte de 100 şi 125 MHz. Comparate la fiecare frecvenţă *NOE* pentru fiecare carbon descreşte în ordinea α CH3 > carbon cuaternar ≅ OCH_3 ≅ CH_2 > carbon din grupa carbonil. Diferenţele dintre valorile *NOE* ale acestor atomi de carbon cresc cu creşterea frecvenţei de rezonanţă după cum rezultă din figurile 7 şi 8, ceea ce duce la rapoarte neaşteptate ale intensităţilor în spectrele total decuplate obţinute la frecvenţe mai înalte.

Într-o secţiune precedentă rapoartele intensităţilor în semnalele ^{13}C-RMN ale semnalelor ^{13}C-RMN a PMMA măsurate la 90 MHz şi frecvenţe observate mai înalte au fost comunicate ca deviate de la valorile aşteptate chiar după ce au fost corectate prin valorile *NOE*. Devierea a fost atribuită timpului de repetiţie mai scurt al pulsului *rf*. Măsurătorile de intensitate s-au repetat la 100 şi 125 MHz cu timpul de repetiţie al pulsului de 10 s în scopul evitării saturării semnalelor, care ar apărea din ^{13}C-T_1 mai lung la cîmpuri magnetice mai înalte. Cu corecţia prin valorile *NOE* raportate intensităţilor măsurate la 100 şi 125 MHz cu timp de repetiţie de 10 s s-au potrivit cu valorile aşteptate. Valorile medii ale rapoartelor intensităţilor determinate din spectre efectuate fără *NOE* prezintă o bună concordanţă cu valorile aşteptate.

Analiza timpilor de relaxare ^{13}C spin-reţea şi a efectului Overhauser nuclear al PMMA cu un termen de distribuţie a timpilor de corelare.

Se presupune variaţia în timp a mişcării vectorilor C-H ca fiind o suprapunere a unor mişcări independente întîmplătoare. Numărul modelelor independente va fi notat cu *p* şi timpul de corelare va fi τ.

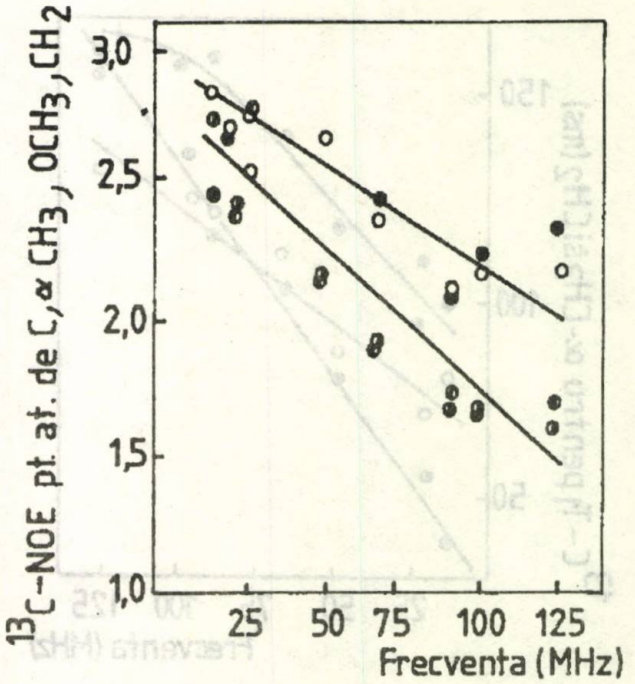


Fig. 7. Dependenţa de frecvenţă a ^{13}C-*NOE* pentru atomii de carbon α-CH_3, OCH_3 şi CH_2 din PMMA măsurată în $CDCl_3$ la 55° C: ○, α-CH_3 (*rr*); ●, α-CH_3 (*mr*); ○, CH_2; ○, OCH_3

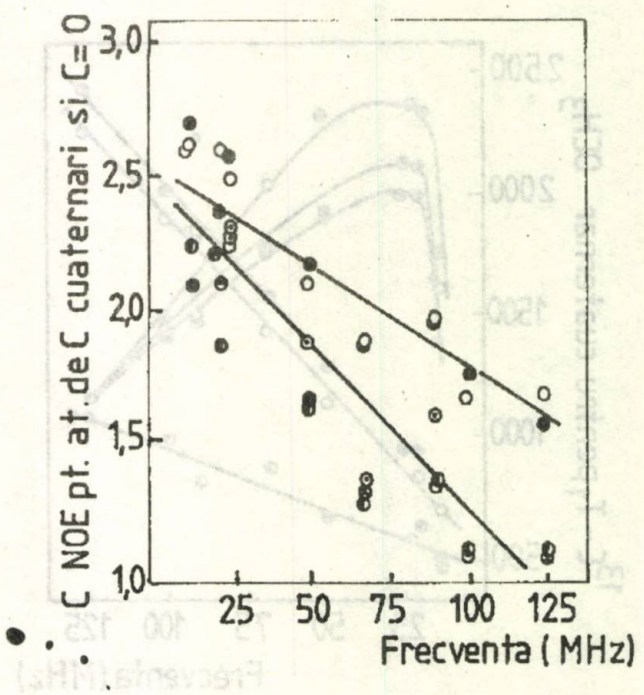


Fig. 8. Dependenţa de frecvenţă a ^{13}C-*NOE* pentru atomii de carbon cuaternari şi carbonil ai PMMA măsurată în $CDCl_3$ la 55° C: ○, cuaternari (*rr*); ●, cuaternari (*mr*); ◐, carbonil (*rrrm*); ⊙, carbonil (*mmrr* + *rmrr*); ⊗, carbonil (*rrrr*)

Woessner a propus un model (modelul 2τ) căruia îi corespunde $p = 2$, în care vectorii C-H iau o difuzie rotaţională în jurul unei axe şi apoi axa ia o mişcare izotropică întîmplătoare [13]. Deşi Howarth a propus un model 3τ, în care vectorii C-H iau o difuzie rotaţională în jurul unei axe, această axă oscilează în interiorul unui con şi axa conului ia o mişcare izotropică întîmplătoare [14]. Pentru densitatea spectrală în ultimul model s-a folosit o formulă refăcută după formula originală [15]. În figura 9 este prezentată dependenţa de frecvenţă a timpului de relaxare spin-reţea în CH_2 (*rrr*) analizată cu patru modele diferite şi valorile experimentale corespunzătoare.

Pe ordonată, numărul *N* al protonilor direct legaţi sînt multipli (înmulţiţi) cu timpul de relaxare.

Curbele calculate au fost obţinute de Horii F. şi colaboratorii [16]. Toate aceste patru modele par a fi potrivite pentru analiză. Dacă un calcul similar se aplică la analiza datelor *NOE* pentru acelaşi pic, potrivirea cu datele experimentale este diferită de la model la model după cum rezultă din figura 10 [16].

Analize similare au fost efectuate pentru α-CH_3 (*rr*) şi OCH_3. Pentru aceste trei picuri de relaxare spin-reţea pot fi analizaţi prin oricare din aceste patru modele, în timp ce valorile *NOE* se potrivesc cel mai bine cu modelul 3π.

În concluzie, se poate afirma că în PMMA ($CDCl_3$) se realizează trei feluri difer de moduri de mişcare.

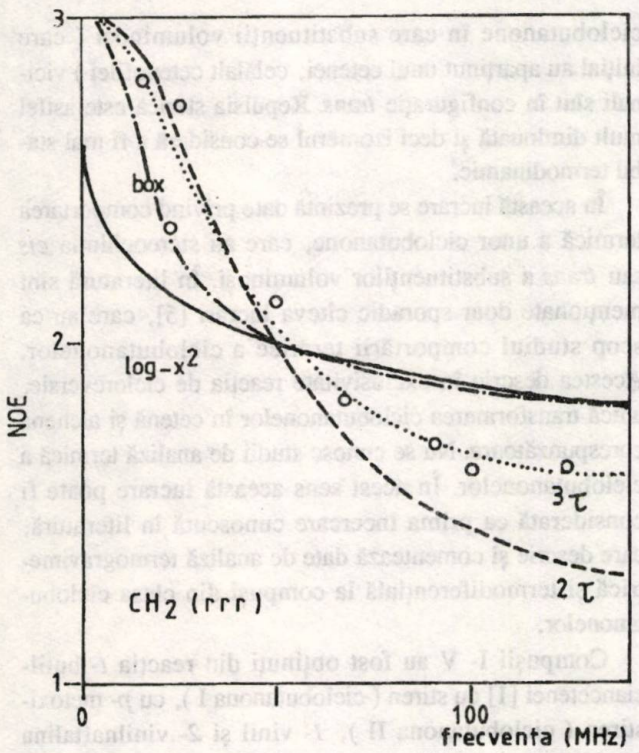


Fig. 9. Dependenţa de frecvenţă a timpului de relaxare spin-reţea în CH_2 (*rrr*) analizată cu patru modele diferite şi valorile experimentale corespunzătoare

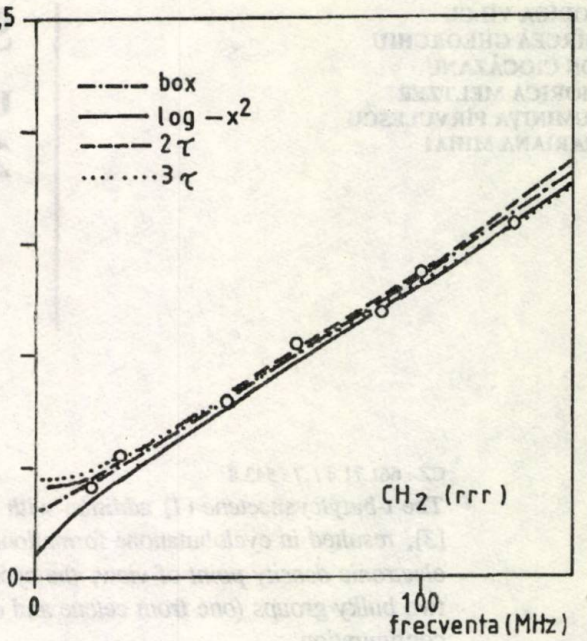


Fig. 10. Dependenţa de frecvenţă a *NOE* în CH_2 (*rrr*) analizată cu patru modele diferite şi valorile experimentale corespunzătoare.

Bibliografie

1. CHÛJÔ, R., Panel Discussion on Dream for Magnetic Resonance, 14th Annual Meeting of the Physical Society of Japan, Hiroshima, 1959.
2. CHÛJÔ, R., HATADA, R., KITAMARU, R., KITAYAMA.T, SATO, H. şi TANAKA, Y., Polym.J., **19**, 1987, p. 413.
3. CHÛJÔ, R., HATADA, K., KITAMARU, R., KITAYAMA, T., SATO, H., TANAKA, Y., HORII, F. şi TERAWAKI, Y., Polym. J., **20**, 1988. p. 627.
4. BOVEY, F. A. şi TIERS, G.V.D., J. Polym. Sci., **44**, 1960 p. 173
5. e.g., REINMÖLLER, M. şi FOX, T.G., Polym.Prepr., **7**, 1966, p.999.
6. CHÛJÔ, R., J. Phys. Soc. Jpn., **21**, 1966, p. 2669.
7. HATADA, K., KITAYAMA, TERAWAKI, Y., CHÛJÔ, R., Plym.J., **19**, 1987, p. 1127
8. HATADA, K., KITAYAMA, T. şi MASUDA, E., Polym. J., **18**, 1986 p. 395
9. e. g. HATADA, K., OKAMOTO, K., OHTA, K. şi YUKI, H., J. Polym.Sci., Polym. Lett. Ed., **14**, 1976, p. 51
10. e. g. HATADA, K., KITAYAMA, T., OKAMOTO, Y., OHTA, K., UMEMURA, Y. şi MUKI, H., Makromol. Chem., **179**, 1978, p. 485.
11. ABRAGAM, A., "The Principles of Nuclear Magnetism", Londra 1961.
12. LEVY, G. C. şi WANG, D., Macromolecules, **19**, 1986 p. 1013.
13. WOESSNER, D. E., J. Chem. Phys., **36**, 1962, p. 1
14. HAWARTH, O. W., J. Chem. Soc., Faraday Tras., **75**, nr. 11, 1978, p. 863.
15. MAURAYAMA, K., HORII, F. şi KITAMARU, R., Bull. Chem. Res., Kyoto Univ., **61**, 1983, p.229.
16. HORII, F., NAKAGAWA, M. şi KITAMARU, R., Polym. Prep. Jpn., **36**, 1978, p.3151.

Intrat în redacţie: 26.VIII.1989

RODICA VÎLCU
MIRCEA GHEORGHIU
ION CIOCĂZANU
VIORICA MELTZER
LUMINIŢA PÎRVULESCU
MARIANA MIHAI

Studiul prin analiza termică a unor derivaţi de 2–t–butil–2–cianociclobutanone

CZ : 661.71.4 / .7 : 543.8

The t-butylcyancetene [1] addition with alkenes, like styrene derivatives [2] and norbornene [3], resulted in cyclobutanone formation. In case the double connection is "normal" from the electronic density point of view, the cyclobutanone obtained has a stereochemistry where the two bulky groups (one from cetene and one from cetenophile) are in vicinal position and cis-configuration.

This reaction path, producing the least thermodynamically stable isomer (because of the steric rejection between the bulky substituents), is known.as 2πs + 2πa cycloaddition, according to the model proposed by Woodward and Hoffmann [4]. All cycloaddition reactions following this stereochemistry are concerted.

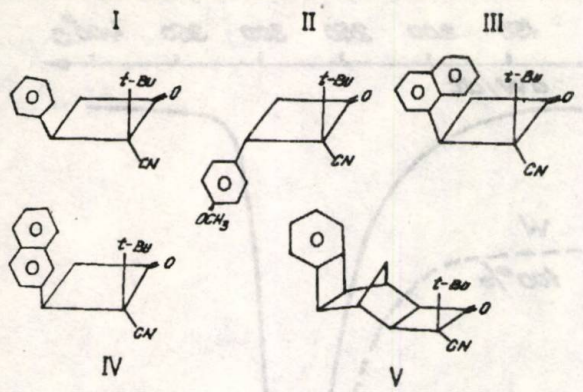
Reacţia de cicloadiţie a *t*- butilciancetenei [1] cu alchene, cum ar fi derivaţii de stiren [2] şi norbornenă [3], are ca rezultat formarea de ciclobutanone. În cazul în care dubla legătură este " normală " din punctul de vedere al densităţii electronice, ciclobutanona rezultată are o stereochimie în care cele două grupări voluminoase (una provenind de la cetenă şi cealaltă de la cetenofilă) se află în poziţie vicinală şi în configuraţie *cis*. Evoluţia acestei reacţii, în care rezultă izomerul cel mai puţin stabil termodinamic (din cauza repulsiei sterice între substituenţii voluminoşi), este cunoscută sub denumirea de cicloadiţie $2\pi s + 2\pi a$, în conformitate cu modelul propus de Woodward şi Hoffmann [4]. Reacţiile de cicloadiţie, care decurg după această stereochimie, se consideră că decurg concertat.

În cazul în care dublele legături alchenice sînt îmbogăţite în densitate electronică, cicloadiţia poate decurge în două etape. În astfel de situaţii, se formează ciclobutanone în care substituenţii voluminoşi (care iniţial au aparţinut unul cetenei, celălalt cetenofilei) vicinali sînt în configuraţie *trans*. Repulsia sterică este astfel mult diminuată şi deci izomerul se consideră a fi mai stabil termodinamic.

În această lucrare se prezintă date privind comportarea termică a unor ciclobutanone, care au stereochimia *cis* sau *trans* a substituenţilor voluminoşi. În literatură sînt menţionate doar sporadic cîteva lucrări [5], care au ca scop studiul comportării termice a ciclobutanonelor. Acestea descriu în exclusivitate reacţia de cicloreversie, adică transformarea ciclobutanonelor în cetenă şi alchena corespunzătoare. Nu se cunosc studii de analiză termică a ciclobutanonelor. În acest sens această lucrare poate fi considerată ca prima încercare cunoscută în literatură, care descrie şi comentează date de analiză termogravimetrică şi termodiferenţială la compuşi din clasa ciclobutanonelor.

Compuşii I- V au fost obţinuţi din reacţia *t*- butilciancetenei [1] cu stiren (ciclobutanona I), cu *p*- metoxistiren (ciclobutanona II), *1*- vinil şi *2*- vinilnaftalina (ciclobutanonele III şi respectiv IV) şi oxo- benzociclobutanonorbornenă (ciclobutanona V). Structura acestor compuşi a fost confirmată prin date de rezonanţă magnetică nucleară de proton şi carbon (inclusiv cu reactivi de deplasare) şi cu raze X [2,3].

Prof. dr. ing. MIRCEA GHEORGHIU şi ing. MARIANA MIHAI, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială.
Prof. dr. doc. RODICA VÎLCU, conf. dr. chim. ION CIOCĂZANU, chim. VIORICA MELTZER şi ing. LUMINIŢA PÎRVULESCU, Universitatea Bucureşti – Facultatea de Chimie.



Partea experimentală

Compuşii I-V au fost studiaţi prin analiza termogravimetrică şi termodiferenţială. Determinările s-au efectuat la o balanţă termogravimetrică Perkin- Elmer model TGS-2, într-o atmosferă controlată de argon. Regimul de încălzire a fost pentru toţi compuşii de 10° C/ min.

Datele de analiză termogravimetrică şi termodiferenţială au fost prelucrate pe baza teoriei Freeman- Carroll [6], în vederea obţinerii parametrilor cinetici ai procesului de descompunere termică şi expuse într-o lucrare anterioară [7].

Rezultatele obţinute prin analiza termică diferenţială au fost completate cu date obţinute prin calorimetrie dinamică diferenţială (DSC) [8].

Curbele termogravimetrice $W = f(T)$ şi termodiferenţiale $\frac{dW}{dt} = f(T)$ pentru compuşii I- V sînt prezentate în figurile 1- 5.

Din analiza curbei de descompunere a compusului I, de exemplu, se constată că acest compus este stabil termic, în atmosferă de argon, pînă la 130° C, cînd începe să se descompună, atingînd viteza maximă de descompunere la temperatura de 180° C, cînd s-a descompus în proporţie de 85%.

Prelucrarea datelor experimentale ale analizei termice pentru acelaşi compus (I) este prezentată în tabelul 1.

Reprezentarea grafică a datelor din ultimele două coloane ale tabelului 1, duc, conform teoriei prezentate anterior, [7], la o dreaptă (fig. 6) din a cărei pantă s-a calculat energia de activare a procesului de descompunere termică a compusului I, $\Delta E^* = 38,87$ kcal·mol^{-1} şi un ordin global de reacţie $n = 2$.

În mod asemănător s-au obţinut diagramele

$$\frac{\Delta \lg \frac{dW}{dt}}{\Delta \lg W_r} = f\left(\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\cdot 10^{-3}}{\Delta \lg W_r}\right)$$

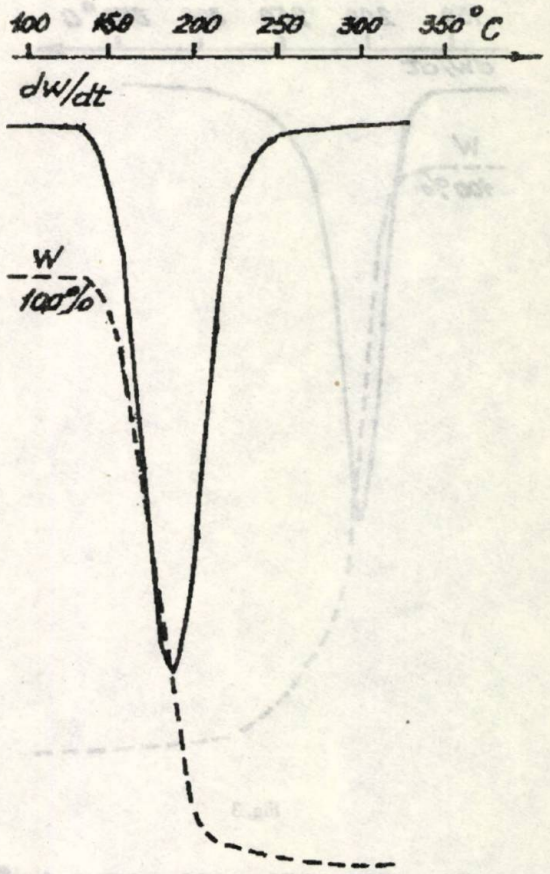


Fig. 1

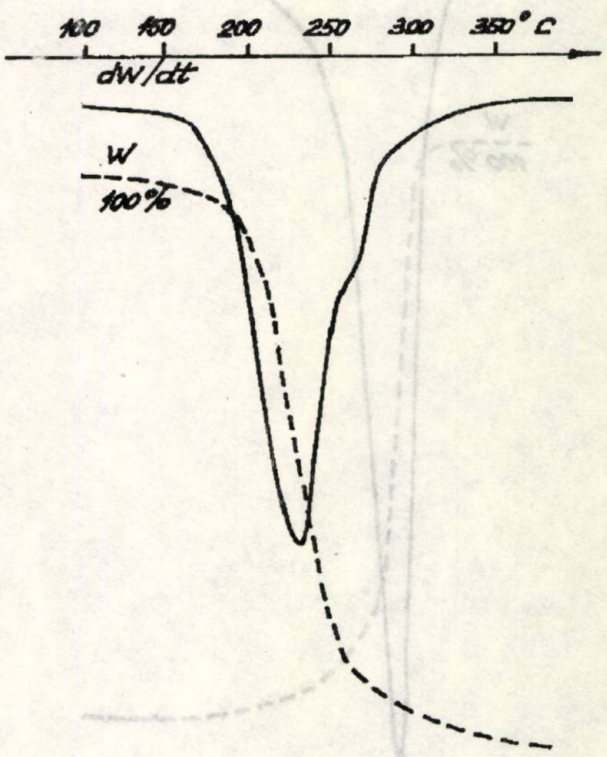


Fig. 2

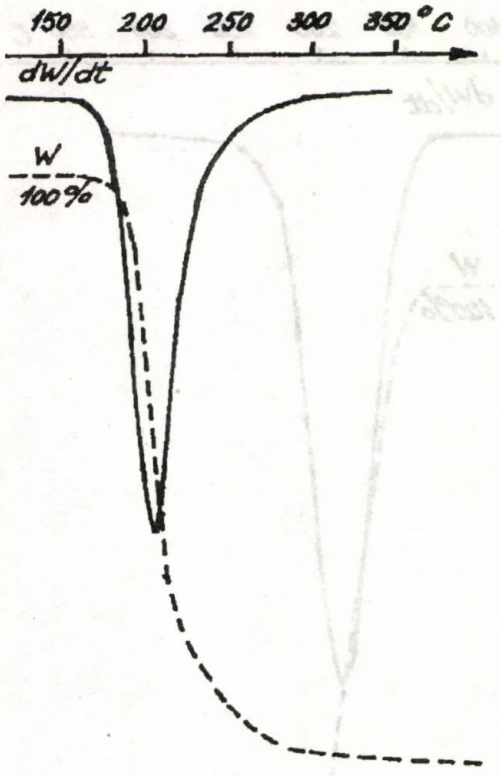


Fig. 3

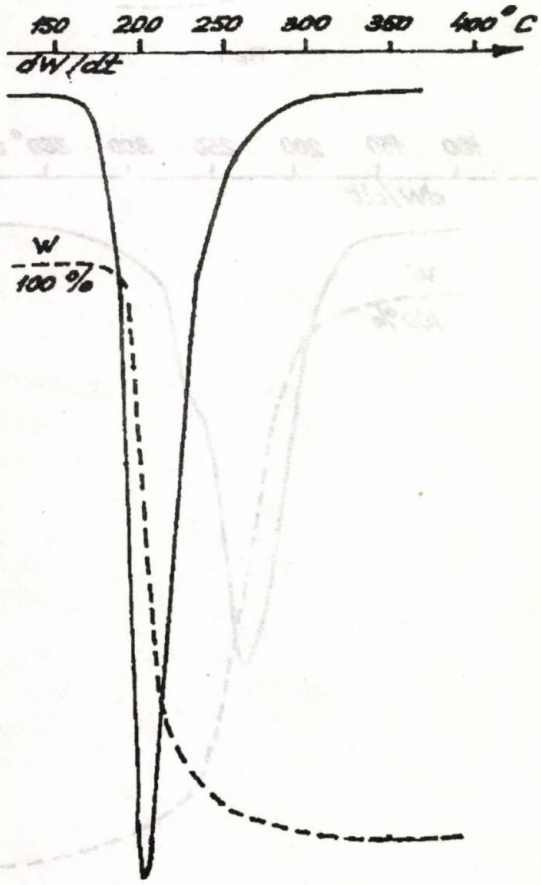


Fig. 4

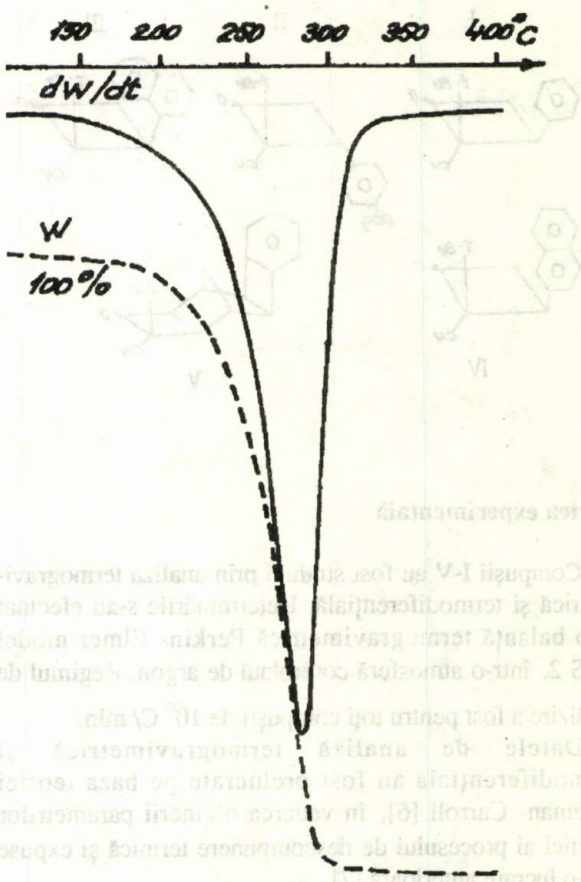


Fig. 5

pentru compuşii II- V, care sînt redate în figurile 7-10. Energiile de activare, ordinele cinetice globale ale procesului de descompunere termică, precum şi temperaturile pînă la care compuşii sînt stabili termic, ca şi temperaturile la care viteza de descompunere este maximă, sînt reunite pentru cele cinci ciclobutanone în tabelul 2.

Studiul prin calorimetrie dinamică diferenţială (DSC) [8] a dus la determinarea temperaturilor de schimbare de fază (în acest caz de topire) precum şi la determinarea căldurilor de topire ale ciclobutanonelor I- V. Rezultatele acestor determinări sînt consemnate în tabelul 3.

Concluzii

Din datele de analiză termică prezentate rezultă că ciclobutanonele I- V prezintă curbe termogravimetrice şi termodiferenţiale asemănătoare, deosebindu-se între ele prin temperatura la care începe procesul de descompunere termică, prin temperatura la care viteza de descompunere este maximă.

S-au determinat energiile de activare şi ordinele cinetice ale reacţiilor de descompunere termică în atmosferă inertă.

În cazul compusului V se constată (fig. 10) că energia de activare şi ordinul cinetic al reacţiei de descompunere

Tabelul 1

T, °C	T, K	$\frac{1}{T}(K)^{-1} \cdot 10^{-3}$	$\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^{-3}$	W	W_r	$\log W_r$	$\Delta \log W_r$	$\frac{dW}{dt}$	$\log \frac{dW}{dt}$	$\Delta \log \frac{dW}{dt}$	$\frac{\Delta \log \frac{dW}{dt}}{\Delta \log W_r}$	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^{-3}}{\Delta \log W_r}$
180	453,15	2,207	0	116	59	1,770	0	160	2,204	0	–	–
176	444,15	2,226	0,019	100	75	1,875	0,105	156	2,193	-0,0108	-0,102	0,181
172	445,15	2,246	0,039	23	90	1,954	0,184	144	2,158	-0,0456	-0,248	0,212
148	441,15	2,266	0,059	66	109	2,037	0,267	121	2,082	-0,121	-0,433	0,221
144	407,15	2,287	0,080	49	126	2,100	0,330	84	1,924	-0,279	-0,845	0,242
160	433,15	2,308	0,101	36	139	2,143	0,373	69	1,838	-0,365	-0,978	0,271
156	424,15	2,303	0,123	24	151	2,178	0,409	47	1,672	-0,532	-1,300	0,300
152	425,15	2,352	0,145	15	160	2,204	0,434	30	1,473	-0,727	-1,675	0,334
148	421,15	2,374	0,167	25	166,6	2,221	0,451	17	1,230	-0,973	-2,157	0,370
144	417,15	2,397	0,190	4	171	2,232	0,462	8,5	0,029	-1,274	-2,759	0,411
140	413,15	2,420	0,213	2,5	172,5	2,237	0,467	3,5	0,544	-1,659	-3,562	0,456
136	409,15	2,444	0,237	1	174	2,241	0,671	1,5	0,176	-2,021	-4,303	0,503

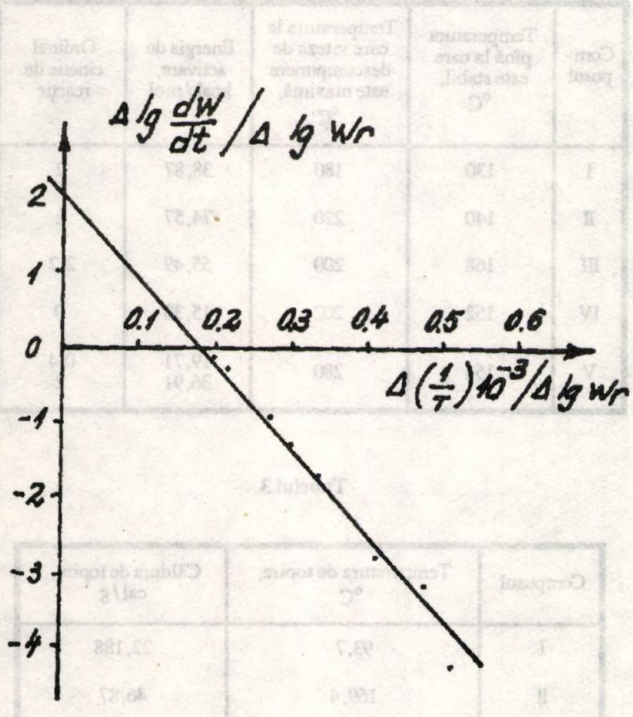


Fig. 6

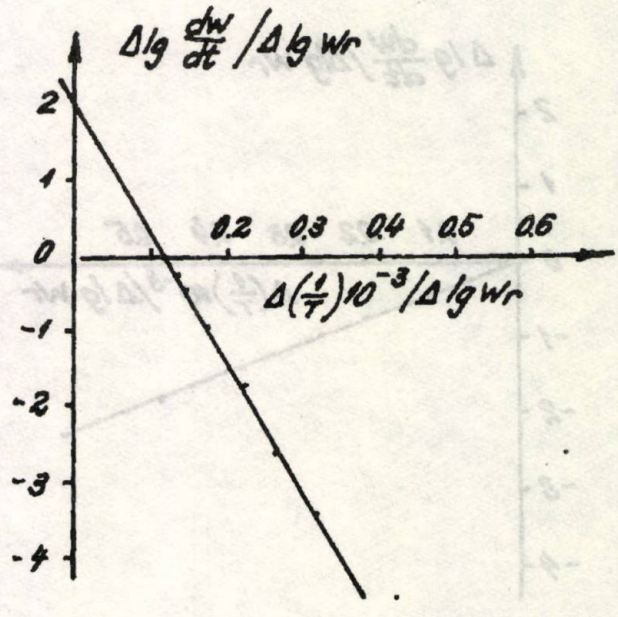


Fig. 7

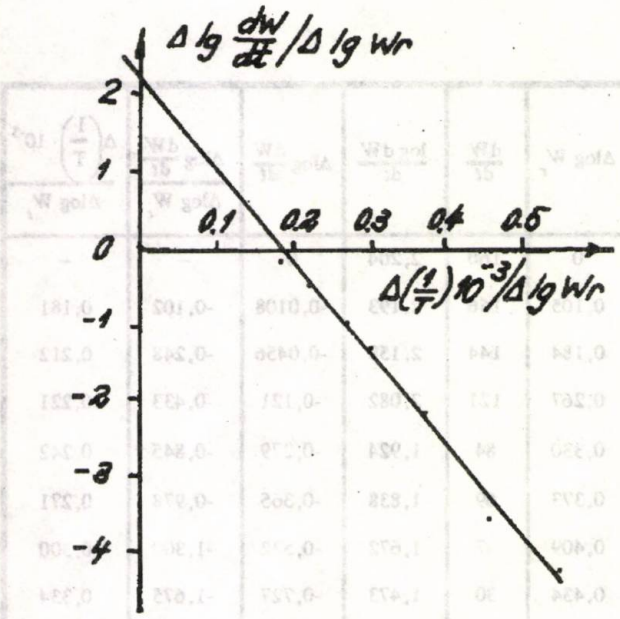


Fig. 8

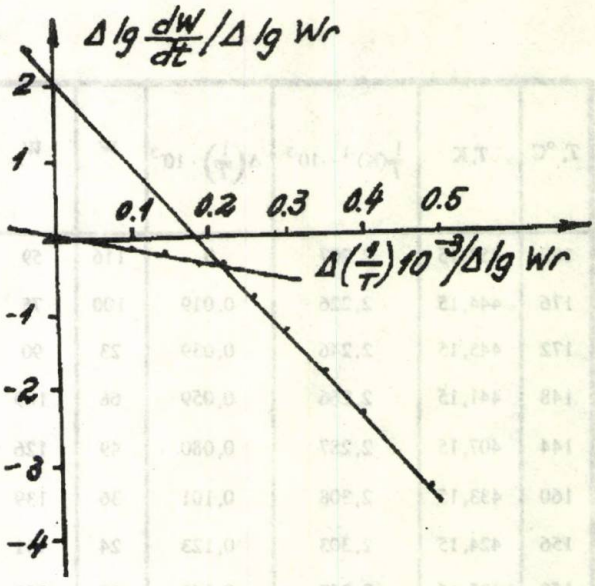


Fig. 10

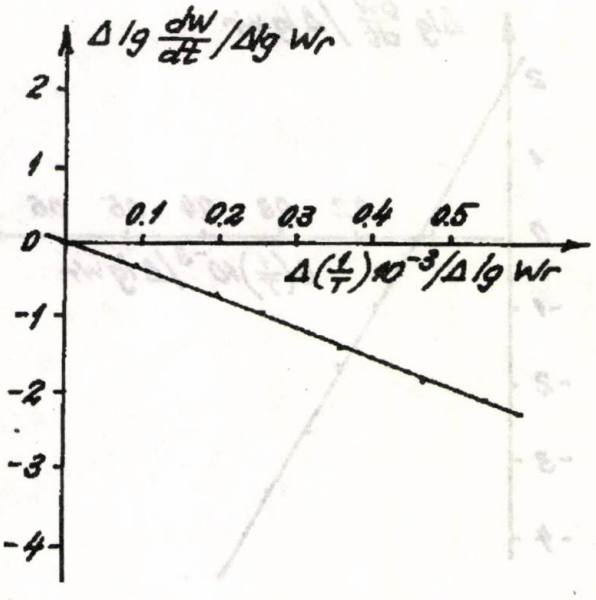


Fig. 9

Tabelul 2

Compusul	Temperatura pînă la care este stabil, °C	Temperatura la care viteza de descompunere este maximă, °C	Energia de activare, kcal / mol	Ordinul cinetic de reacție
I	130	180	38,87	2
II	140	220	74,57	2
III	168	200	55,49	2,2
IV	152	202	15,33	0
V	154	280	19,71 36,91	0,4 2

Tabelul 3

Compusul	Temperatura de topire, °C	Căldura de topire, cal / g
I	93,7	22,188
II	169,4	46,87
III	115,5	25,73
IV	139,1	19,74
V	142,8	43,59

iau cîte două valori distincte. Această particularitate se poate explica prin forma moleculei acestui compus.

Bibliografie

1. MOORE, H. W. şi WEYLER, W. jr., J. Am. Chem. Soc., **93**, 1971, p. 2812; WEYLER, W. jr., DUNCAN, W. G., LIEWAN, M. B. şi MOORE, H. W., Org. Synth., **55**, 1976, p. 32; GHEORGHIU, M. D. şi AVRAM, M., Org. Prep. Proc. Int., **6**, 1974, p. 231; GHEORGHIU, M. D., PÎRVULESCU, L., CECLAN, R., MANOLESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **33**, 1988, p. 83.
2. GHEORGHIU, M. D., KEREK, F. şi AVRAM, M., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 75; GHEORGHIU, M. D., PÎRVULESCU, L., DRĂGHICI, C. şi ELIAN, M., Tetrahedron, **37**, Supl. 1., 1981, p. 143; GHEORGHIU, M. D., CIOBANU, O. şi ELIAN, M., J. Mag. Res., **44**, 1981, p. 330; GHEORGHIU, M. D., MIHAI, M., PÎRVULESCU, L., VAIOS, A. şi NICULESCU, F., Rev. Roumaine Chim., **32**, 1987, p. 979; GHEORGHIU, M. D., MIHAI, M., PÎRVULESCU, L., VAIOS, A. şi ELIAN, M., ibid., **32**, 1987, p. 1181.
3. GHEORGHIU, M. D., FILIP, P., DRĂGHICI, C., PÎRVULESCU, L., J. Chem. Soc. Comm., 1975, p. 65; GHEORGHIU, M. D., DRĂGHICI, C. şi PÎRVULESCU, L., Tetrahedron, **33**, 1977, p. 3295; GHEORGHIU, M. D., PÎRVULESCU, L., şi DRĂGHICI, C., Rev. Roumaine Chim., **24**, 1979, p. 1005; GHEORGHIU, M. D., DRĂGHICI, C., PÎRVULESCU, L. şi ELIAN, M., Rev. Roumaine Chim. **33**, 1989, p. 1341.
4. WOODWARD, R. B. şi HOFFMANN, R. "The conservation of orbital symmetry", Academic Press, New York, 1970, p. 163.
5. FREY, H. M. şi HOPF, H., J. Chem. Soc. Perkin II, 1973, p. 2016; EGGER, K. W., J. Am. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 1745.
6. FREEMAN, S. E. şi CARROLL, B. R., J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 394.
7. VÎLCU, R., BĂRBULESCU, N., CIOCĂZANU, I., MELTZER, V., MOGA- GHEORGHE, Sp. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim., (Bucureşti), **39**, 1988, p. 330.
8. VÎLCU, R., MELTZER, V., CIOCĂZANU, I. şi CAMPEANU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, 1989, p. 771.

Intrat în redacţie: 15.X.1991

Recenzii

IVÁN NAGY: Introduction to Chemical Process Instrumentation, **Introducere în controlul proceselor chimice**, Akadémiai Kiadó, Budapesta, Ungaria, 1992, 428 pag. (editată, ca volumul 3 al seriei intitulate "Process Measurement and Control" de Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Olanda).

Măsurarea parametrilor şi, în general, controlul şi reglarea proceselor constituie aspecte nicidecum adiacente ale funcţionării instalaţiilor chimice şi biochimice moderne, în cadrul cărora computerizarea este din ce în ce mai mult prezentă dintr-o necesitate firească. Lucrarea acoperă, într-o manieră originală, acest domeniu, ilustrînd pe lîngă probleme generale şi referiri recente referitoare la subiectul menţionat.

Prima parte a cărţii prezintă aspecte fundamentale ale principiilor generale de măsurare şi control automat, din punctul de vedere al inginerului chimist.

Capitolul 1 cuprinde noţiuni privind: selectarea variabilelor, modalităţi de măsurare şi înregistrare a datelor, precizia măsurării şi factori diverşi care o pot afecta, noţiuni de teoria erorilor de măsurare, selecţia instrumentelor de măsură.

Aspecte referitoare la obiectivele controlului de proces, descrierea proceselor chimice sub aspectul modelării acestora, gradele de libertate ale sistemelor, fundamente ale teoriei controlului, scheme de control convenţionale şi avansate, constituie obiectul capitolului al doilea al lucrării.

Capitolul 3 încheie prima parte a cărţii prezentînd principii de proiectare a controlului de proces (metodologii de proiectare, modalităţi de reprezentare a schemelor de control şi simboluri grafice standardizate, metode de proiectare a sistemelor de control).

Una dintre caracteristicile industriei chimice o reprezintă diversitatea ramurilor şi proceselor, toate acestea necesitînd nu numai măsurători de parametri, ci şi reglarea acestora. Pentru a evita repetarea descrierii unor aparate de măsură diverse, autorul consideră indicată prezentarea schemelor de control pentru fiecare operaţie unitară. Astfel, partea a doua a lucrării, intitulată "Controlul automat al operaţiilor unitare şi proceselor" şi structurată pe cinci capitole, conţine descrierea modalităţilor de măsurare şi control pentru: operaţii hidrodinamice şi mecanice (măsurarea nivelului lichidelor şi solidelor în recipienţi industriali, măsurarea debitelor de lichide, scheme de control ale instalaţiilor pentru transportul solidelor, sedimentare, filtrare, centrifugare, mărunţirea materialelor, extrudere şi maşini de injecţie), controlul operaţiunilor unitare termice (schimbătoare de căldură, recuperatoare, cuptoare, controlul arderii, maşini frigorifice diverse, evaporatoare simple şi multiple, generatoare de abur), şi de transfer de masă (cristalizoare, uscătoare diverse, absorbere, coloane de absorbţie, coloane de rectificare continuă - simplă şi multiplă -, rectificare discontinuă), controlul reactoarelor chimice (reactoare cu agitare, reactoare discontinue, reactoare tubulare, celule de electroliză).

Ultimul capitol (al optulea) al celei de a doua părţi prezintă scheme de control pentru procese de oxidare, hidrogenare, polimerizare, vulcanizare, reactoare biochimice, gazeificarea cărbunilor, tratarea deşeurilor din industria chimică.

Controlul automat al proceselor chimice necesită instrumente de măsură şi control, calculatoare şi o serie întreagă de echipamente auxiliare. Partea a treia a lucrării (capitolele 9 - 12) prezintă informaţii practice privind elementele constitutive ale schemelor de control (tipuri de senzori, analizoare de gaz şi lichid, traductoare, avertizoare etc.), utilizarea calculatoarelor pentru controlul proceselor, probleme de management şi aspecte economice ale automatizării în industria chimică.

Dezvoltarea generală a tehnologiilor industriale duce inerent la o specializare înaltă a specialiştilor, pe domenii cu arie limitată. Aspecte complexe legate de măsurarea şi controlul parametrilor în industria chimică obligă însă la o cooperare strînsă între inginerii chimişti, mecanici, electronişti şi cei profilaţi pe probleme de calculatoare (hardware şi software). Prin problematica discutată şi prin modul de prezentare, lucrarea se constituie într-o punte de legătură care face posibilă înţelegerea aspectelor privind controlul proceselor de către fiecare dintre specialiştii amintiţi.

Fără a utiliza un aparat matematic complicat cartea se adresează deopotrivă inginerilor din exploatare şi proiectare, precum şi studenţilor facultăţilor de profil.

R. DIMA

COSTICĂ STRĂTULĂ
TUDOR MIHAI
ILIE CHEŢA
FLORIN OPREA

Studiul comparativ al purificării caprolactamei cu doi solvenţi

I. Studiul echilibrului lichid – lichid

CZ : 66.067 : 547.473.2

This paper presents a comparative study of the liquid-liquid equilibrium, in case of caprolactam extraction from the lactam oil, using two solvents: benzene and trichloroethylene. The equilibrium data obtained concern both the collective extraction, when the two phases got after neutralization (i.e. the higher organic phase called lactam oil and the lower inorganic one formed from the ammonium sulphate solution) are both extracted together and separately. The liquid-liquid equilibrium data for the water re-extraction of caprolactam from the two solvents, as well as certain considerations on the theoretical equilibrium requirement for the collective and separate extractions are also presented.

1. Consideraţii generale privind schemele tehnologice de purificare

După faza de neutralizare a produsului de transpoziţie [3], caprolactama se extrage din cele două faze (faza superioară organică, numită ulei de lactamă cu un conţinut de 65... 80% masă caprolactamă şi faza inferioară, formată din soluţia apoasă de sulfat de amoniu cu un conţinut de 1... 2% masă caprolactamă, cele două faze fiind în proporţie de circa 1: 4,25 kg/ kg) cu diverşi solvenţi (benzen, toluen, tricloretilenă, tetraclorură de carbon etc.), operaţia de extracţie fiind considerată şi ca prima treaptă de purificare a caprolactamei.

Extracţia caprolactamei se poate realiza fie direct, din produsul total de neutralizare, conform schemelor din figurile 1 şi 2 (operaţie cunoscută sub numele de extracţie colectivă), fie distinct, din cele două faze lichide rezultate după neutralizare conform schemelor din figurile 3 şi 4 (operaţie cunoscută sub numele de extracţie separată).

Indiferent de solventul folosit se disting deci patru scheme tehnologice principiale de purificare. În schemele tehnologice, din figurile 1 şi 3, operaţia de purificare se realizează în două etape:

a) etapa de extracţie a caprolactamei într-un solvent oarecare (coloana C_1 din fig. 1 şi coloanele C_1 şi C_2 din fig. 3*);

b) etapa de recuperare a caprolactamei din solvent, simultană cu regenerarea acestuia prin fracţionare în două trepte: treapta de fracţionare la presiune atmosferică (coloana C_3 din fig. 1 şi coloana C_4 din fig. 3) şi treapta de fracţionare în vid (coloana C_4 din fig. 1 şi coloana C_5 din fig. 3).

În schemele tehnologice, din figurile 2 şi 4, operaţia de purificare are loc în trei etape:

a) etapa de extracţie a caprolactamei într-un solvent oarecare (coloana C_1 din fig. 2 şi coloanele C_1 şi C_2 din fig. 4);

b) etapa de extracţie în apă a caprolactamei din solvent (coloana C_3 din fig. 2 şi coloana C_4 din fig. 4);

c) etapa de recuperare a caprolactamei din apă prin fracţionare în două trepte: treapta de fracţionare la presiune atmosferică (coloana C_5 din fig. 2 şi coloana C_6 din fig. 4) şi treapta de fracţionare în vid (coloana C_6 din fig. 2 şi coloana C_7 din fig. 4).

Din acest motiv schemele tehnologice din figurile 2 şi 4 sînt mai complexe şi prezintă indicatori energetici mai puţin favorabili, dar permit obţinerea unei caprolactame

Prof. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, ing. TUDOR MIHAI, ing. ILIE CHEŢA şi ing. FLORIN OPREA, Institutul de Petrol şi Gaze – Ploieşti, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

* Este evident că la extracţia caprolactamei cu benzen (densitate 879 kg · m^{-3}, deci mai mică decît a materiei prime), introducerea benzenului se face la partea inferioară a coloanei, în timp ce la extracţia cu tricloretilenă (densitate 1465 kg · m^{-3}, deci mai mare decît a materiei prime), introducerea acesteia se face la partea superioară a coloanei.

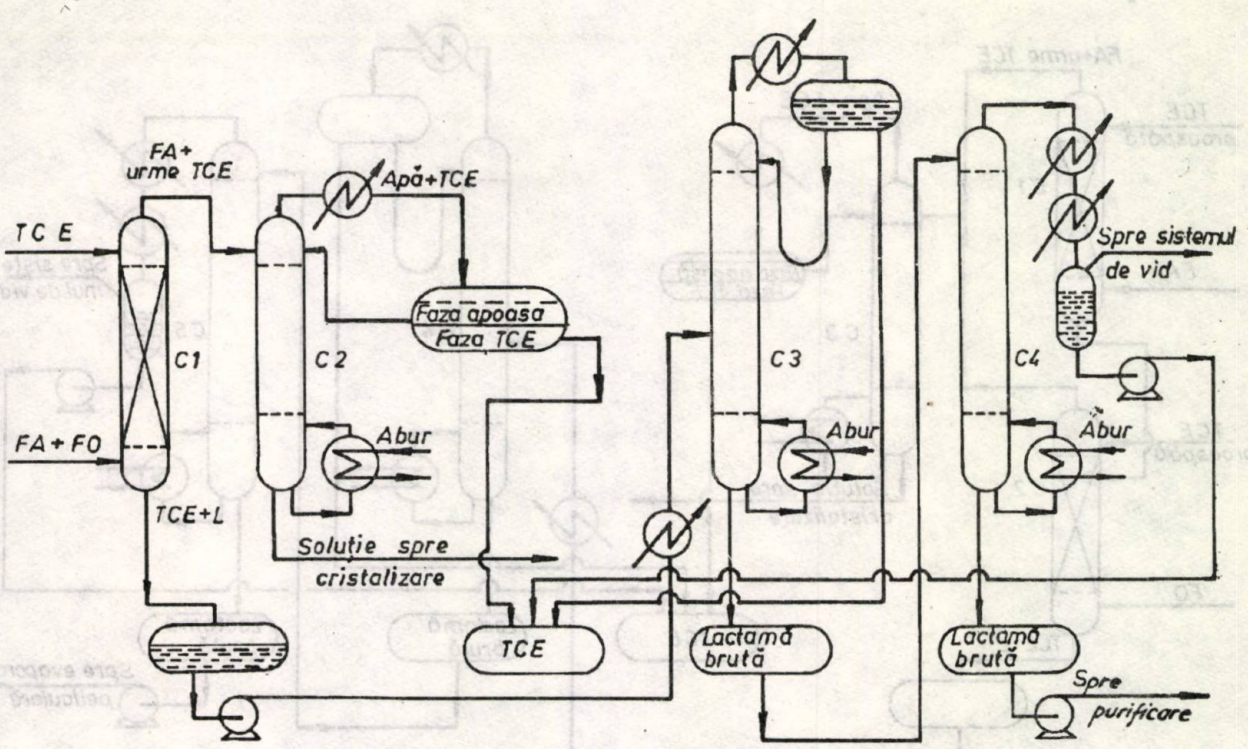


Fig. 1. Schema tehnologică de purificare a caprolactamei prin extracție colectivă și fracționare:
C_1 - coloană de extracție; C_2 - coloana de stripare; C_3 - coloană de fracționare la presiunea atmosferică; C_4 - coloană de fracționare în vid; TCE - tricloretilenă; *FA* - fază anorganică (soluție apoasă de sulfat de amoniu); *FO* - fază organică (ulei de lactamă); *L* - lactamă

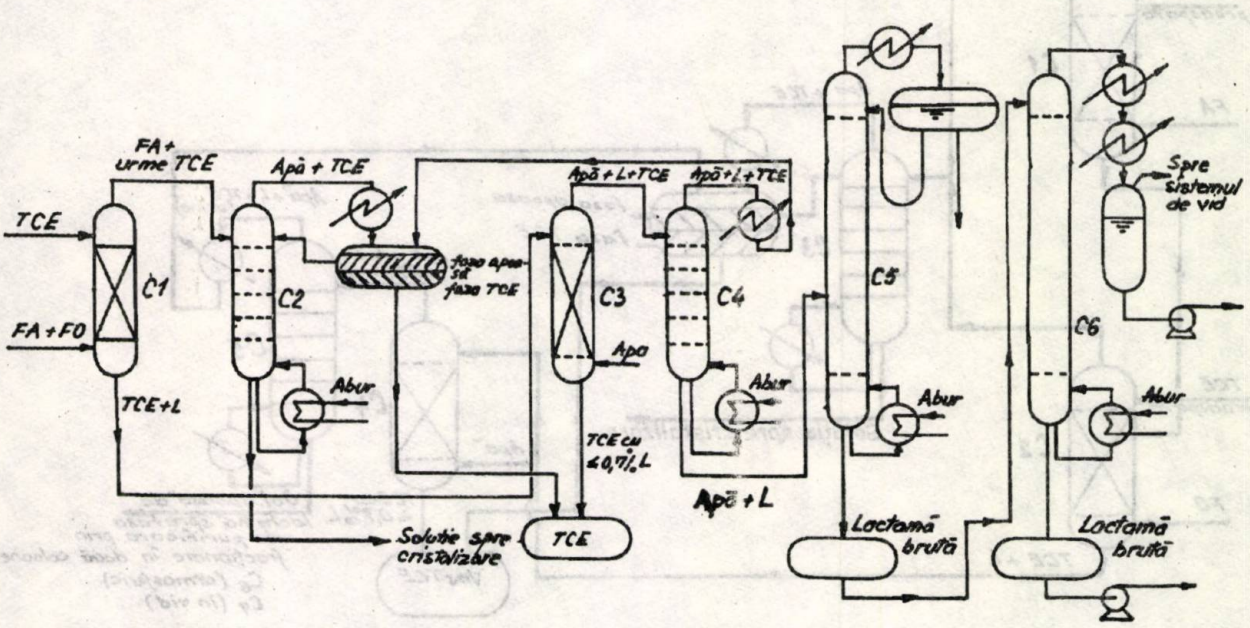


Fig. 2. Schema tehnologică de purificare a caprolactamei prin extracție colectivă, reextracție - fracționare :
C_1 - coloană de extracție; C_2 - coloană de stripare; C_3 - coloană de reextracție; C_4 - coloană de stripare; C_5 - coloană de fracționare la presiune atmosferică; C_6 - coloană de fracționare în vid

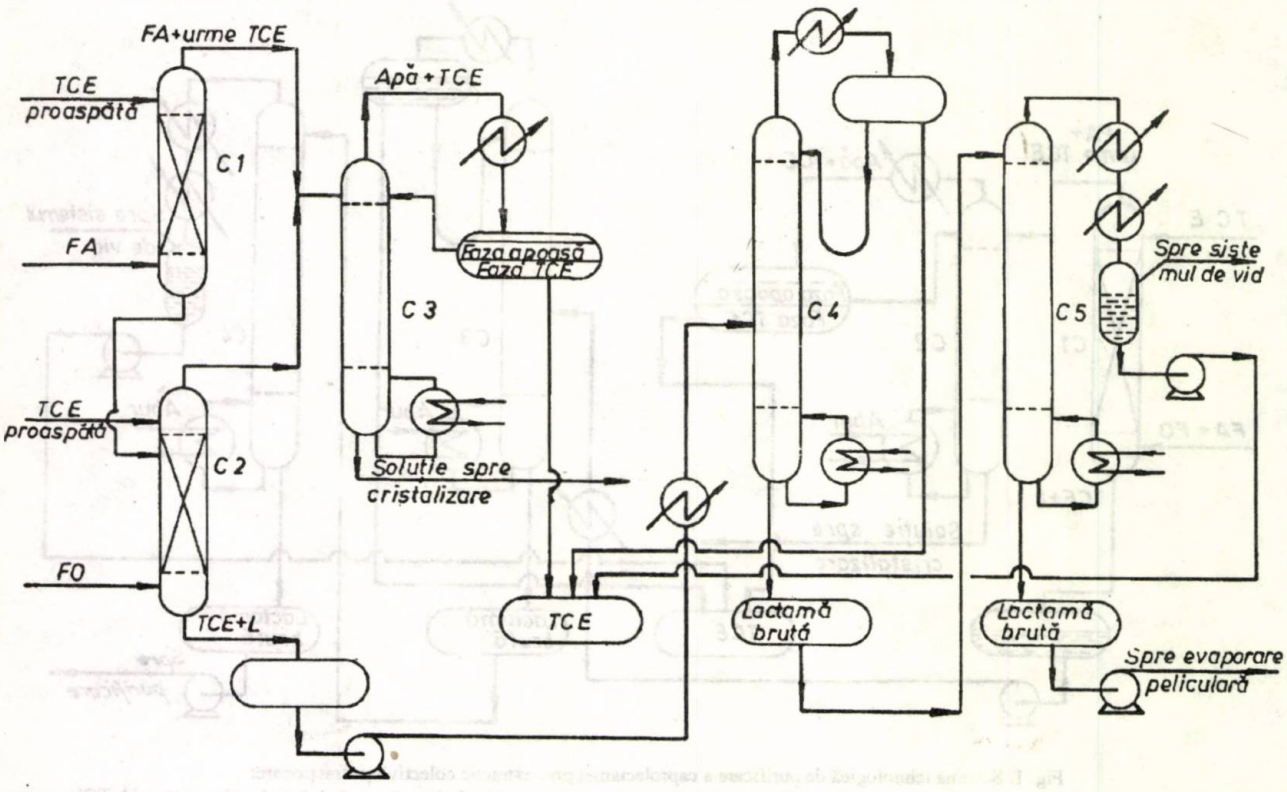


Fig. 3. Schema tehnologică de purificare a caprolactamei prin extracție separată și fracționare:
C_1, C_2 - coloane de extracție; C_3 - coloană de stripare; C_4 - coloană de fracționare la presiunea atmosferică; C_5 - coloană de fracționare în vid

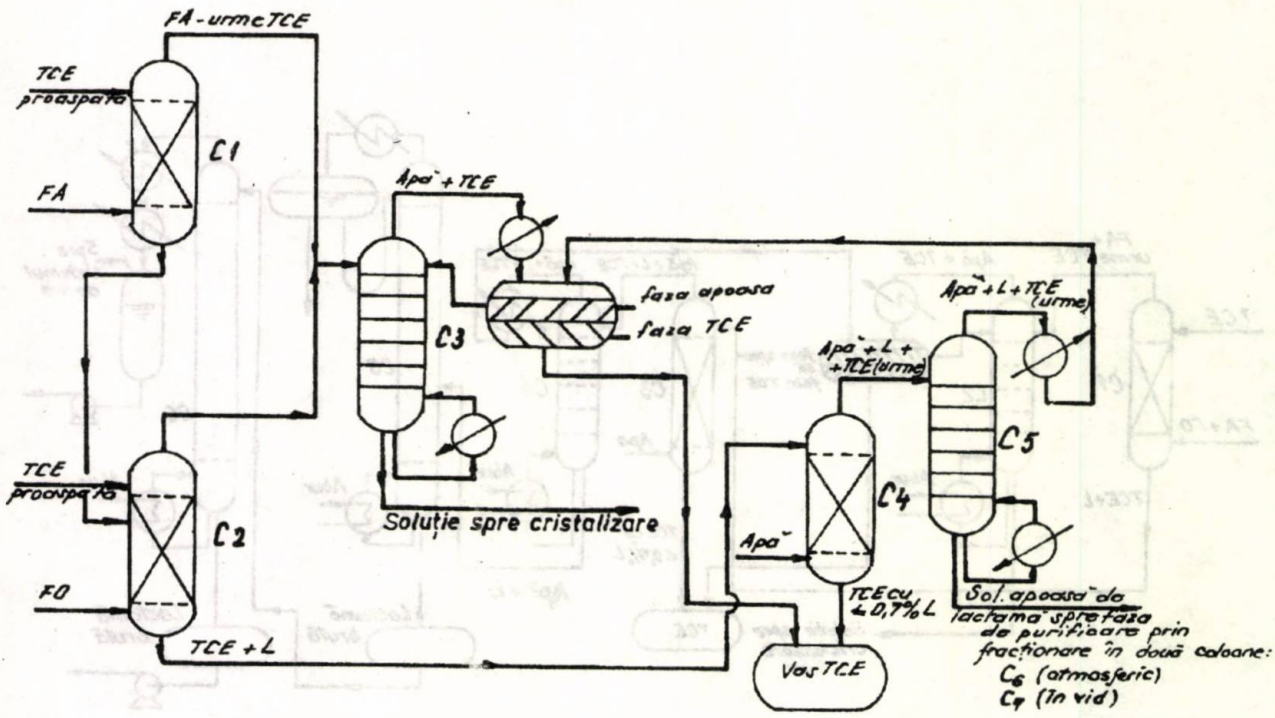


Fig. 4. Scheme de purificare a caprolactamei prin extracție separată, reextracție și fracționare:
C_1, C_2 - coloane de extracție, C_3 - coloană de stripare; C_4 - coloană de reextracție; C_5 - coloană de fracționare

de calitate superioară, prin eliminarea impurităţilor (compuşi cu caracter nepolar) din fluxul, care alimentează coloana de extracţie.

Unele instalaţii de purificare a caprolactamei funcţionează conform schemei din figura 1, solventul folosit fiind benzenul. Pentru a se vedea în ce măsură aceste instalaţii pot fi adaptate la un alt solvent mai puţin toxic şi neinflamabil, dar cu un preţ de cost mai ridicat cum ar fi tricloretilena (TCE) şi la o schemă tehnologică corespunzătoare schemei din figura 2, s-a efectuat un studiu comparativ privind:

1. Echilibrul lichid- lichid pentru sistemul amestec de ulei de lactamă şi soluţie de sulfat de amoniu - caprolactamă- solvent (benzen şi tricloretilenă).

2. Echilibrul lichid- lichid pentru sistemul caprolactamă - solvent (benzen şi tricloretilenă) - apă.

3. Echilibrul lichid - vapori pentru sistemul binar caprolactamă - solvent (benzen şi tricloretilenă) la diferite presiuni.

4. Echilibrul lichid - vapori pentru sistemul binar caprolactamă - apă la diferite presiuni.

Pe baza acestor date se pot dimensiona tehnologic coloanele de extracţie a caprolactamei din cele două faze ale produsului neutralizat, coloana de reextracţie cu apă a caprolactamei, coloanele de separare prin fracţionare în două trepte a caprolactamei de benzen şi tricloretilenă şi coloanele de separare prin fracţionare în două trepte a caprolactamei de apă.

2. Echilibrul lichid - lichid pentru sistemul amestec de ulei de lactamă şi soluţie de sulfat de amoniu - caprolactamă - solvent (benzen şi tricloretilenă)

În literatură [1,3] sînt prezentate unele date de echilibru lichid - lichid pentru distribuţia caprolactamei între uleiul de lactamă şi tricloretilenă, deci în absenţa sulfatului de amoniu, care acţionează favorabil asupra coeficientului de distribuţie a caprolactamei între solvent şi materia primă (uleiul de lactamă), ca urmare a efectului de electrolit cunoscut în literatură sub numele de "efect de sărare sau salifiere" [2,4,5] şi pentru distribuţia caprolactamei între soluţia apoasă de sulfat de amoniu şi tricloretilenă.

Pentru primul sistem (ulei de lactamă - caprolactamă - tricloretilenă), datele de echilibru sînt corelate printr-o curbă descrisă de ecuaţia (1) [3]:

$$Y = 9{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot X^2 + 0{,}105 \cdot X \qquad (1)$$

unde: Y reprezintă concentraţia caprolactamei în tricloretilenă, % masă;

X - concentraţia caprolactamei în uleiul de lactamă, % masă.

Pentru cel de al doilea sistem (soluţie apoasă de sulfat de amoniu - caprolactamă - tricloretilenă), datele de echilibru lichid - lichid sînt prezentate în tabelul 1 şi reprezentate grafic în figura 5 [3].

Tabelul 1

DATELE DE ECHILIBRU LICHID – LICHID PENTRU SISTEMUL SOLUŢIE DE SULFAT DE AMONIU – CAPROLACTAMĂ – TRICLORETILENĂ LA 20° C [1]

Nr. experiment	X, concentraţia caprolactamei în soluţia de sulfat, % masă	Y, concentraţia caprolactamei în tricloretilenă, % masă	$K = \frac{Y}{X}$
1	0,49	5,55	11,32
2	0,45	2,62	5,82
3	0,35	1,91	5,45
4	0,34	1,70	5,00
5	0,25	1,90	7,60
6	0,20	1,86	9,30
7	0,24	2,10	8,75

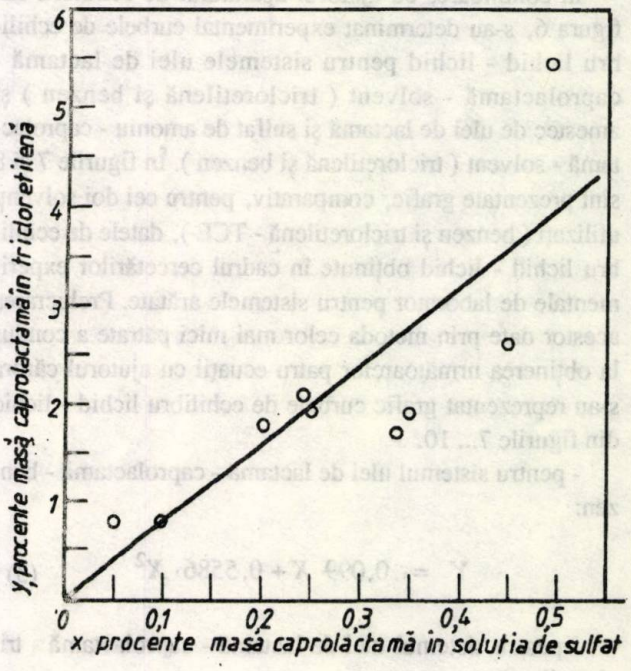


Fig. 5. Dreapta de echilibru lichid - lichid pentru sistemul soluţie de sulfat de amoniu - caprolactamă - tricloretilenă [3]

Se observă o dispersie mare a punctelor de echilibru şi o variaţie mare a constantei de repartiţie K a caprolactamei (de la 5 la 11,3), deşi s-a lucrat într-un domeniu mic de concentraţie a caprolactamei în soluţia apoasă de sulfat (sub 1% masă), unde era de aşteptat ca valoarea constantei de repartiţie K să rămînă constantă. Se consideră, pe baza multor analize de laborator a fazelor în echilibru, că dispersia mare a punctelor de echilibru şi variaţia aleatorie a constantei de repartiţie se datorează metodei de analiză (metoda indicelui de refracţie) coroborată cu influenţa concentraţiilor diferite ale impurităţilor de răşini în cele două faze la echilibru. Pe baza prelucrării datelor din tabelul 1, prin metoda celor mai mici pătrate, a rezultat dreapta de echilibru cu ecuaţia (2):

$$Y = 7,94 \cdot X \qquad (2)$$

Deşi la obţinerea datelor şi a relaţiilor de echilibru nu se specifică exact temperatura de lucru este interesant de reţinut faptul că modificarea temperaturii în domeniul 20 - 50° C nu influenţează semnificativ coeficientul de repartiţie a caprolactamei [3]. Comparînd valorile coeficientului de repartiţie a caprolactamei, pentru cel de al doilea sistem ($K = Y / X$), cu valorile corespunzătoare primului sistem, se observă că ele sînt mult mai mari (valori de 5... 11,3 faţă de valorile subunitare ale primului sistem), ca urmare a " efectului de sărare ".

În continuare, cu ajutorul aparatului de echilibru din figura 6, s-au determinat experimental curbele de echilibru lichid - lichid pentru sistemele ulei de lactamă - caprolactamă - solvent (tricloretilenă şi benzen) şi amestec de ulei de lactamă şi sulfat de amoniu - caprolactamă - solvent (tricloretilenă şi benzen). În figurile 7 şi 8 sînt prezentate grafic, comparativ, pentru cei doi solvenţi utilizaţi (benzen şi tricloretilenă - TCE), datele de echilibru lichid - lichid obţinute în cadrul cercetărilor experimentale de laborator pentru sistemele arătate. Prelucrarea acestor date prin metoda celor mai mici pătrate a condus la obţinerea următoarelor patru ecuaţii cu ajutorul cărora s-au reprezentat grafic curbele de echilibru lichid - lichid din figurile 7... 10.

- pentru sistemul ulei de lactamă - caprolactamă - benzen:

$$Y = 0,099 \cdot X + 0,5586 \cdot X^2 \qquad (3)$$

- pentru sistemul ulei de lactamă - caprolactamă - tricloretilena:

$$Y = 0,1968 \cdot X + 0,7223 \cdot X^2 \qquad (4)$$

- pentru sistemul amestec - caprolactamă - benzen:

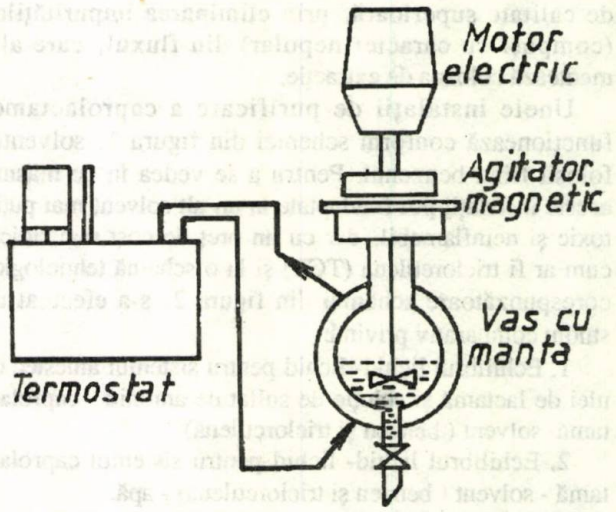


Fig. 6. Aparatul de determinare experimentală a datelor de echilibru lichid - lichid.

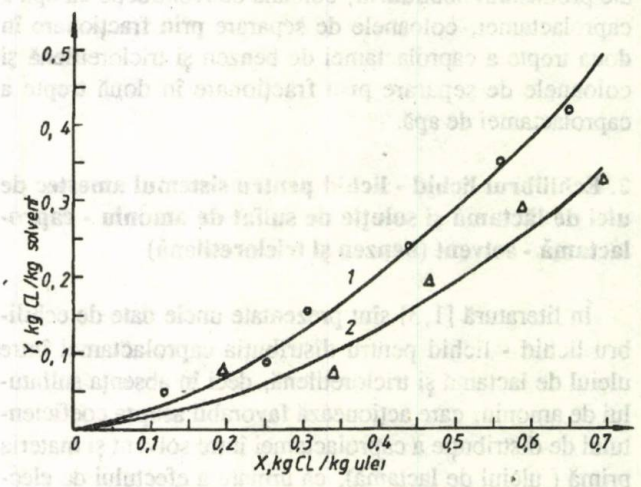


Fig. 7. Curbele de echilibru lichid - lichid pentru sistemul ulei de lactamă - caprolactamă - solvent:
(*1* - tricloretilenă; *2* - benzen)

$$Y = 7,845 \cdot X + 378,182 \cdot X^2 \qquad (5)$$

- pentru sistemul amestec - caprolactamă - tricloretilenă:

$$Y = 13,35 \cdot X + 283,931 \cdot X^2 \qquad (6)$$

unde: Y reprezintă kg caprolactamă/ kg solvent (benzen sau tricloretilenă);

X - reprezintă kg caprolactamă/ kg materie primă (ulei de lactamă sau amestec).

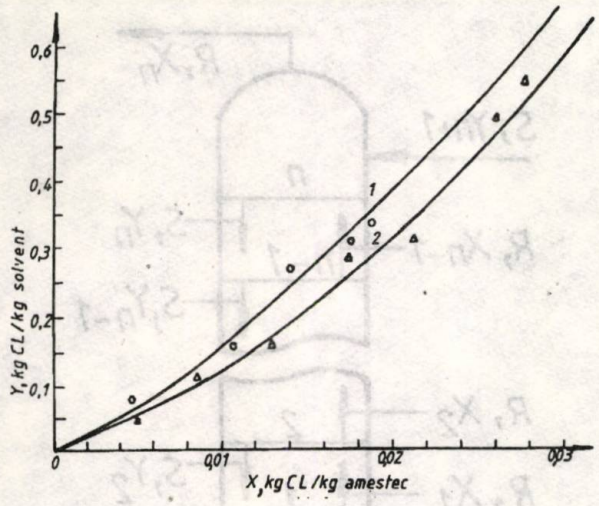


Fig. 8. Curba de echilibru lichid - lichid pentru sistemul amestec de ulei de lactamă şi soluţie de sulfat de amoniu - caprolactamă - solvent: (*1* - tricloretilenă; *2* - benzen)

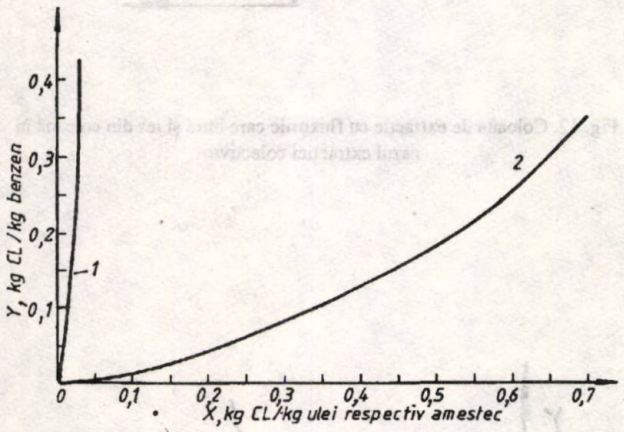


Fig. 9. Curbele de echilibru lichid - lichid pentru sistemele benzen - caprolactamă - amestec de ulei de lactamă şi soluţie de sulfat de amoniu (*1*) şi benzen - caprolactamă - ulei de lactamă (*2*)

Se observă că între cei doi solvenţi nu sînt diferenţe semnificative, în ceea ce priveşte coeficientul de repartiţie a caprolactamei (CL), acesta fiind ceva mai mare în cazul tricloretilenei (fig. 7 şi 8). De asemenea, se observă o creştere spectaculoasă a coeficientului de repartiţie a caprolactamei în cazul cînd în sistemul supus extracţiei se introduce şi soluţia de sulfat de amoniu (fig. 9 şi 10).

Faptul că efectul de sărare al sulfatului de amoniu influenţează extrem de favorabil asupra coeficientului de repartiţie a caprolactamei între soluţia apoasă şi solvent justifică pe deplin utilizarea schemelor din figurile 1 şi 2.

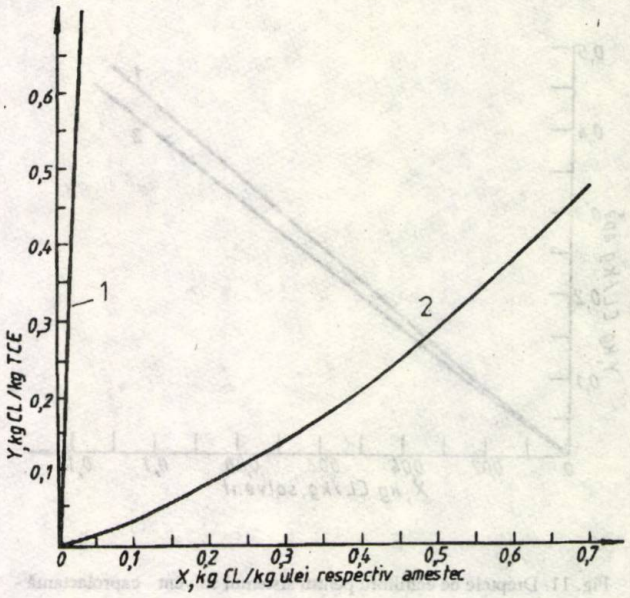


Fig. 10. Curbele de echilibru lichid - lichid pentru sistemele tricloretilenă - caprolactamă - amestec de ulei de lactamă şi soluţie de sulfat de amoniu (*1*) şi tricloretilenă - caprolactamă - ulei de lactamă (*2*)

Acest lucru reiese clar şi din calculele prezentate în paragrafele 4 şi 5.

3. Echilibrul lichid - lichid pentru sistemul caprolactamă - solvent (benzen şi tricloretilenă) - apă

Conform schemei din figura 2, soluţia de caprolactamă rezultată din coloana de extracţie C_1 (amestec de solvent şi caprolactamă) se introduce la coloana de reextracţie C_3 unde are loc extracţia caprolactamei din solventul iniţial (benzen şi tricloretilenă) în apă. Datele de echilibru lichid - lichid pentru acest sistem, necesare dimensionării tehnologice a coloanei, s-au determinat experimental în laborator folosind amestecuri sintetice de solvent - caprolactamă de concentraţie 12 - 30% masă caprolactamă la temperatura de 20° C. În ceea ce priveşte analiza fazelor la echilibru, s-a efectuat tot prin metoda indicelui de refracţie ca şi în cazul sistemelor cu ulei de lactamă. Aceste date, reprezentate grafic în figura 11 pot fi corelate prin ecuaţiile:

$$Y = 4{,}21 \cdot X \qquad (7)$$

în cazul benzenului şi

$$Y = 3{,}899 \cdot X \qquad (8)$$

în cazul tricloretilenei,

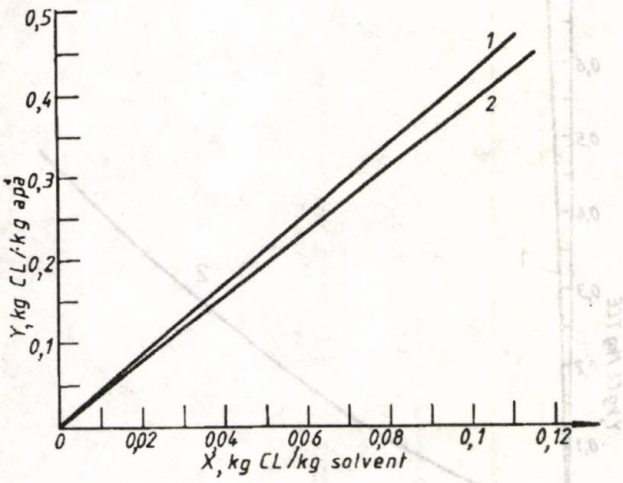


Fig. 11. Dreptele de echilibru pentru sistemul solvent - caprolactamă - apă:
1- benzen; *2* - tricloretilenă

unde: X reprezintă kg caprolactamă/ kg solvent (benzen şi tricloretilenă);

Y - kg caprolactamă/ kg apă.

Se observă că şi în cazul reextracţiei caprolactamei cu apă nu apar diferenţe semnificative între cei doi solvenţi în ceea ce priveşte coeficientul de repartiţie a caprolactamei; cum era de altfel de aşteptat, acest coeficient este ceva mai mare în cazul benzenului.

4. Determinarea numărului de talere teoretice pentru coloana de extracţie colectivă

Această coloană se întîlneşte în cazul schemelor din figurile 1 şi 2, iar curba de echilibru este cea din figura 8 (curba 1).

Pentru calculul coloanei se consideră ca bază de alimentare valoarea de 100 kg/ h amestec de ulei şi soluţie de sulfat de concentraţie medie 15% masă caprolactamă. Rezultă astfel concentraţia caprolactamei X_0 (fig. 12 şi 13):

$$X_0 = 0,176 \text{ kg CL / kg amestec}$$

Pentru concentraţia caprolactamei la ieşirea din coloană (X_n) s-a ales valoarea de 0,002.

Se consideră că pentru realizarea unui randament superior de extracţie a caprolactamei este necesar ca solventul regenerat să conţină sub 1% masă caprolactamă. În acest caz:

$$Y_{n+1} = \frac{1}{100 - 1} = 0,01 \text{ kg CL / kg TCE}$$

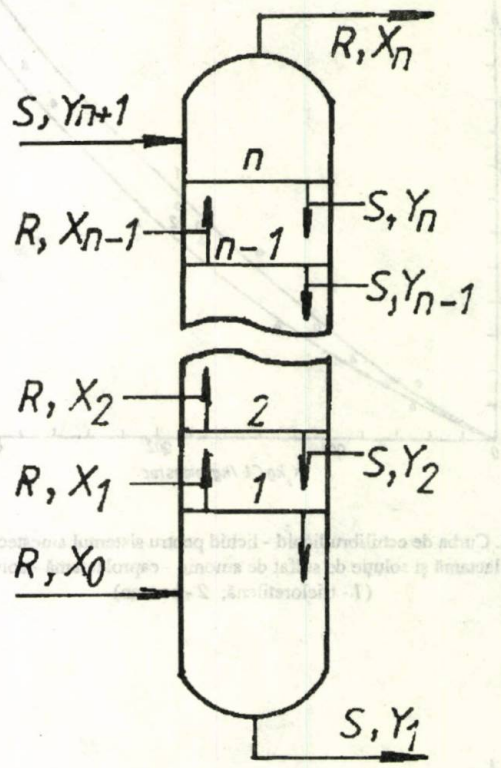


Fig. 12. Coloana de extracţie cu fluxurile care intră şi ies din coloană în cazul extracţiei colective

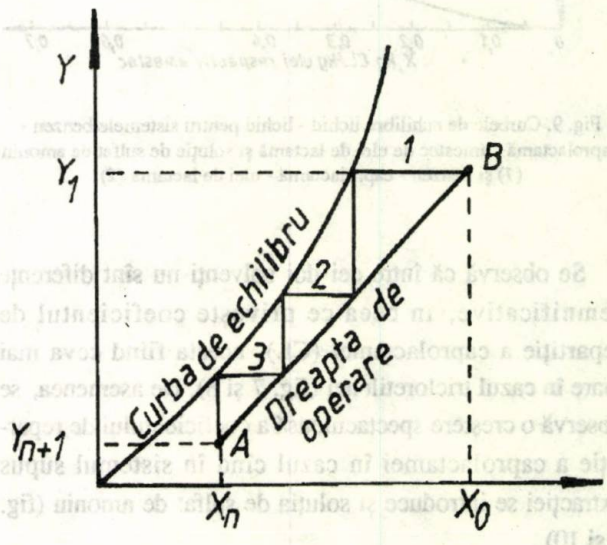


Fig. 13. Modul de determinare a numărului de talere teoretice în extracţia lichid - lichid

În ceea ce priveşte concentraţia caprolactamei în solvent la ieşirea din coloană (Y_1), aceasta depinde de raţia de solvent folosită. Folosirea unei raţii de solvent mai mare conduce la o concentraţie Y_1 mai mică şi invers. La o concentraţie optimă a caprolactamei la ieşirea din coloană de 12% masă, conform datelor din literatură [3], rezultă:

$$Y_1 = \frac{12}{100 - 12} = 0,136 \text{ kg CL / kg TCE}$$

Ţinînd seama de concentraţiile prezentate de curba de echilibru 1 din figura 8 pe domeniul de concentraţie limitat de dreapta de operare şi de metodologia stabilirii numărului de echilibre teoretice [6], s-a construit graficul din figura 14, de unde au rezultat două echilibre teoretice.

Din analiza graficului din figura 14 rezultă următoarele:

- pentru obţinerea unei concentraţii finale $X_n = 0,002$ este necesar ca regenerarea solventului să se facă în aşa fel încît în final să conţină cel mult 1% caprolactamă. Folosirea unui solvent cu 2 şi 3% caprolactamă va duce la obţinerea unui rafinat (soluţie de sulfat) cu un conţinut de 0,4... 0,6% caprolactamă.

- folosirea unei raţii mai mici de solvent, în vederea obţinerii unei concentraţii mai mari de caprolactamă în solvent, la ieşirea din coloană, va duce la creşterea necesarului de echilibre teoretice. De exemplu, în cazul cînd se doreşte obţinerea unui solvent cu 30% masă caprolactamă la ieşirea din coloană, deci $X_n = 30 / 70 = 0,428$, necesarul de echilibru teoretic creşte la trei. Deci, prin scăderea raţiei de solvent de la 1,38 la 0,41 (deci de circa trei ori), necesarul de echilibru creşte numai de la 2 la 3, datorită curbei de echilibru extrem de favorabile pentru extracţia caprolactamei.

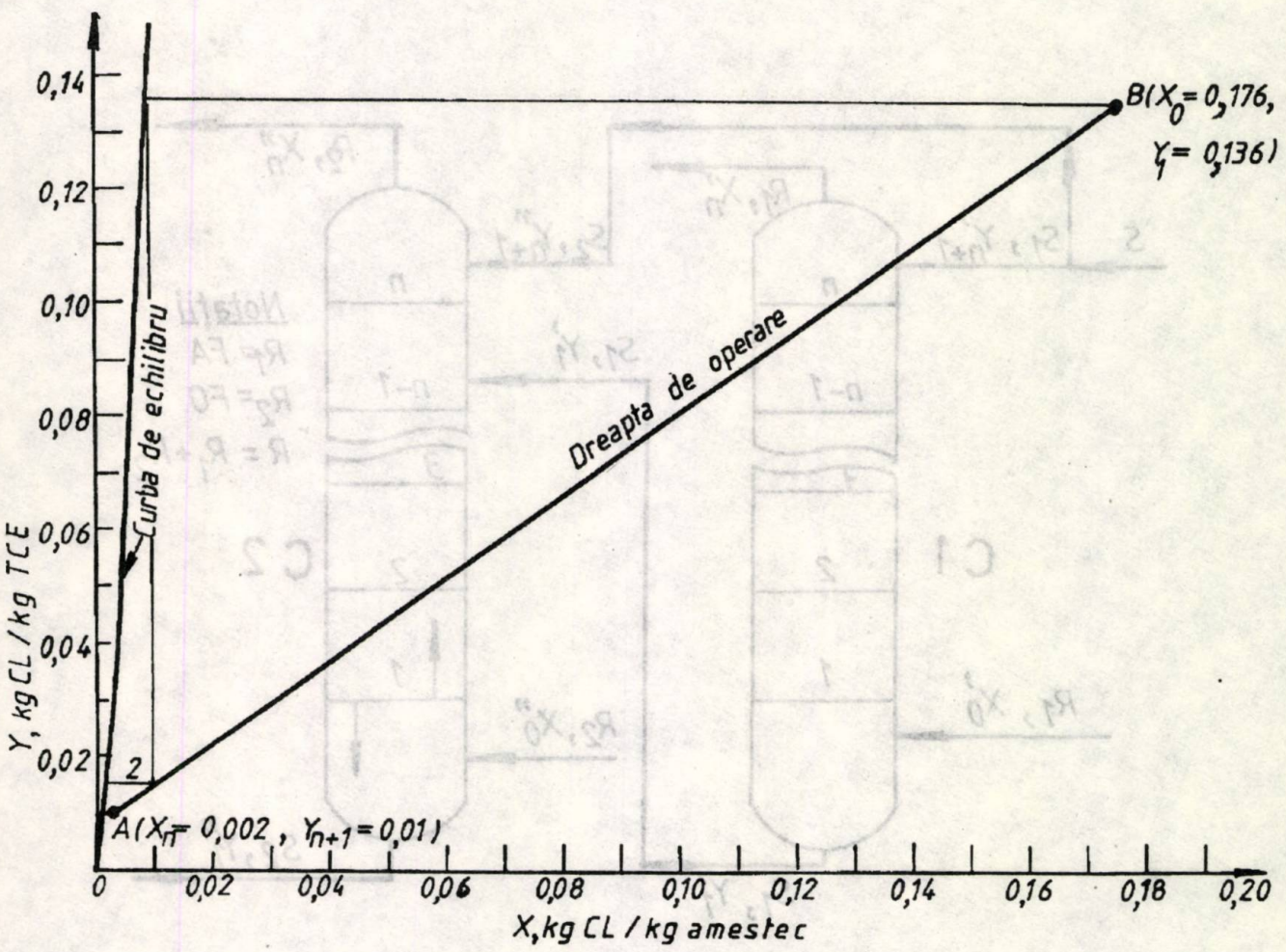


Fig. 14. Determinarea numărului de talere teoretice în cazul extracţiei colective

5. Determinarea numărului de talere teoretice pentru coloanele de extracţie separată a caprolactamei din cele două faze lichide

Pentru a se demonstra superioritatea extracţiei colective faţă de extracţia separată nu este necesar să se calculeze ambele coloane de extracţie din figura 15 (fig. 3), ci numai coloana C_2.

Raţia de solvent pentru coloana C_2 este 7,24, deci mult mai mare decît în cazul extracţiei colective (1,38), deşi pentru acest caz s-a luat acelaşi debit de solvent ca în cazul extracţiei colective. Explicaţia trebuie căutată în faptul că alimentarea coloanei C_2 (fig. 15) se face numai cu uleiul de lactamă, care reprezintă numai 19% din amestecul total de ulei de lactamă - soluţie de sulfat de amoniu.

În continuare se iau în consideraţie următoarele concentraţii ale fluxurilor rezultate prin proporţionarea debitului de solvent de la punctul 4 la cele două coloane de extracţie:

$$X_0'' = 2{,}333 \text{ kg CL / kg solvent}$$

$$X_n'' = 0{,}002 \text{ kg CL / kg solvent}$$

$$Y_{n+1}'' = 0{,}01 \text{ kg CL / kg solvent}$$

$$Y_1'' = 0{,}332 \text{ kg CL / kg solvent}$$

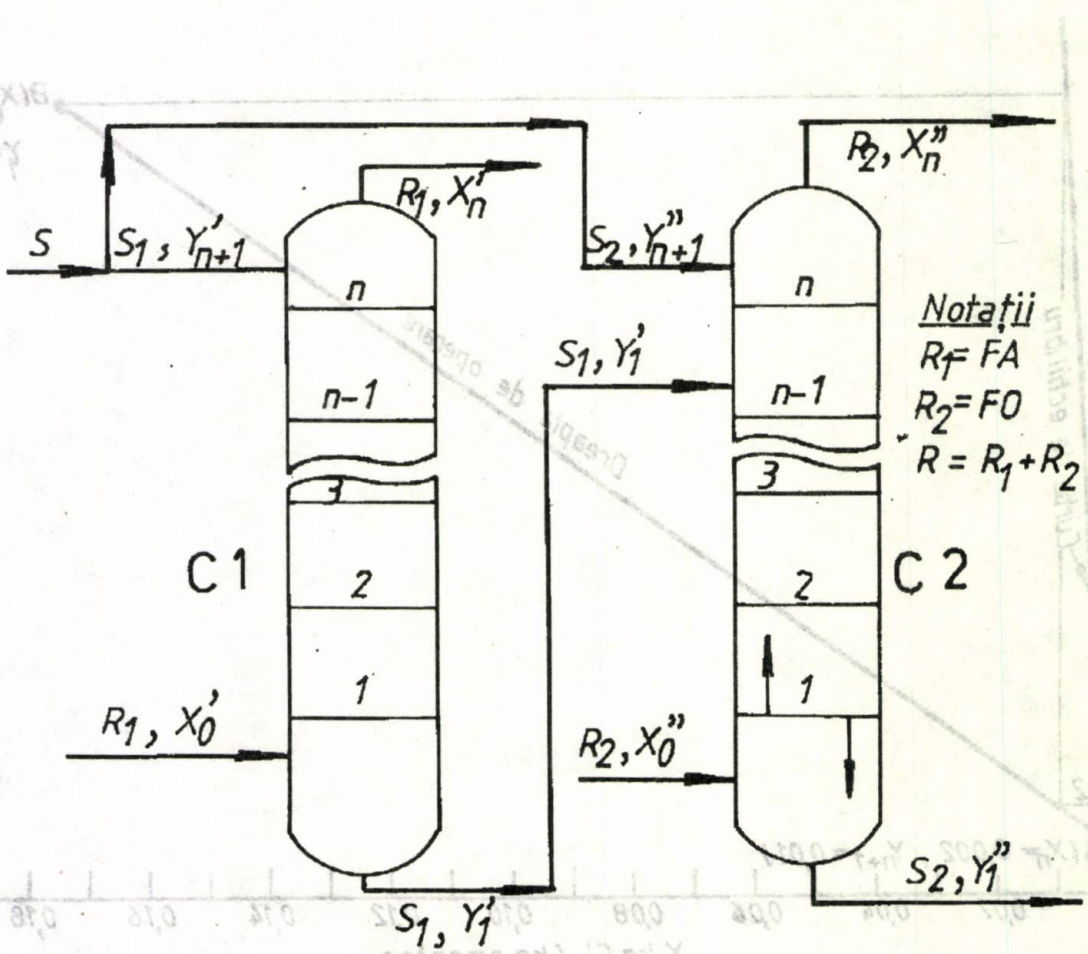


Fig. 15. Coloanele de extracţie cu fluxurile care intră şi ies în cazul extracţiei separate

5. Determinarea numărului de talere teoretice pentru coloanele de extracţie separată a caprolactamei din cele două faze lichide

Pentru a se demonstra superioritatea extracţiei colective faţă de extracţia separată nu este necesar să se calculeze ambele coloane de extracţie din figura 15 (fig. 3), ci numai coloana C_2.

Raţia de solvent pentru coloana C_2 este 7,24, deci mult mai mare decît în cazul extracţiei colective (1,38), deşi pentru acest caz s-a luat acelaşi debit de solvent ca în cazul extracţiei colective. Explicaţia trebuie căutată în faptul că alimentarea coloanei C_2 (fig. 15) se face numai cu uleiul de lactamă, care reprezintă numai 19% din amestecul total de ulei de lactamă - soluţie de sulfat de amoniu.

În continuare se iau în consideraţie următoarele concentraţii ale fluxurilor rezultate prin proporţionarea debitului de solvent de la punctul 4 la cele două coloane de extracţie:

$$X_0'' = 2{,}333 \text{ kg CL / kg solvent}$$

$$X_n'' = 0{,}002 \text{ kg CL / kg solvent}$$

$$Y_{n+1}'' = 0{,}01 \text{ kg CL / kg solvent}$$

$$Y_1'' = 0{,}332 \text{ kg CL / kg solvent}$$

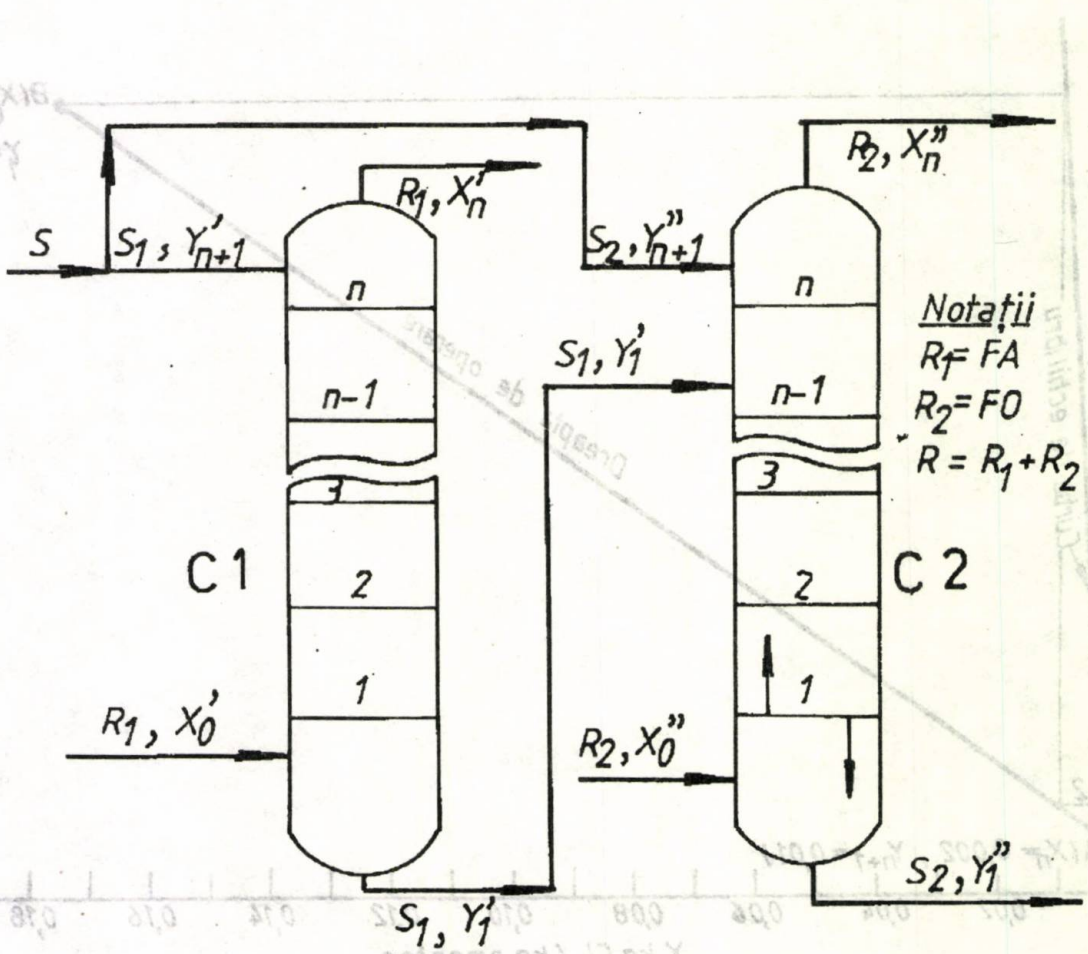


Fig. 15. Coloanele de extracţie cu fluxurile care intră şi ies în cazul extracţiei separate

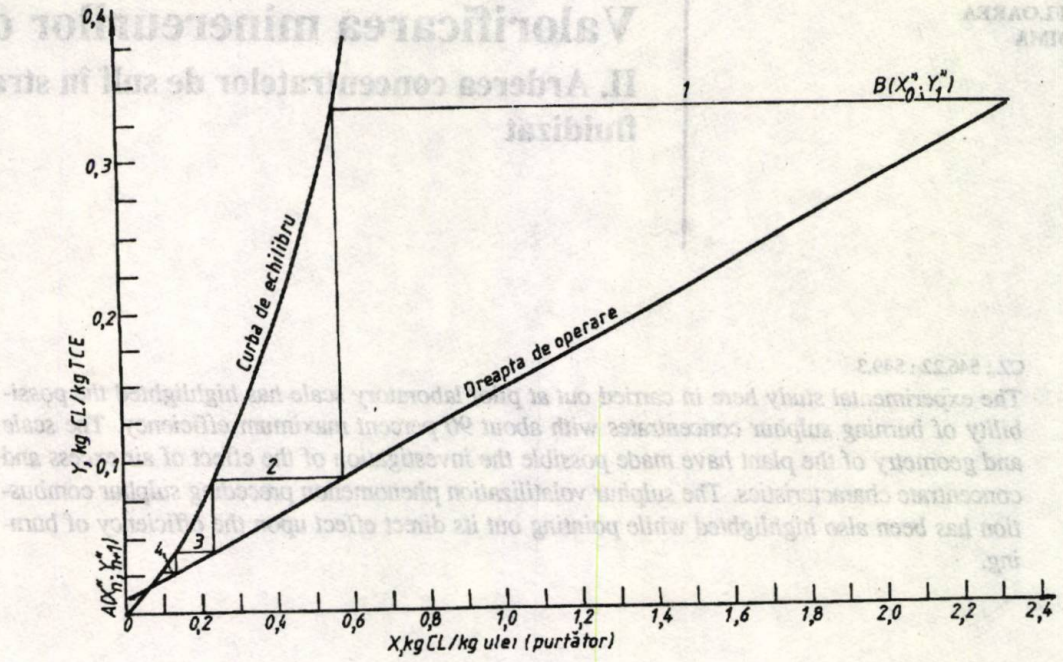


Fig. 16. Determinarea numărului de talere teoretice pentru coloana de extracţie a caprolactamei din uleiul de lactamă (coloana C_2 din fig. 15)

Utilizînd curba *1* din figura 7 şi reprezentînd grafic dreapta de operare AB, pe baza concentraţiilor menţionate, prin metoda grafică [6] se poate trasa numărul de echilibre teoretice (fig. 16).

Se constată următoarele:

- după trasarea celui de al patrulea echilibru, dreapta de operare intersectează curba de echilibru, ceea ce înseamnă că în condiţiile date nu se poate realiza randamentul de extracţie impus.

- extracţia se poate totuşi realiza dacă:

a. Soventul se introduce cu puritate mai înaltă, cu mai puţin de 0,25% caprolactamă, lucru mai greu de realizat industrial şi mult mai costisitor.

b. Se reduce randamentul de extracţie de la 99,9% la 97,7% ceea ce corespunde la o creştere a concentraţiei finale X_n de la 0,002 la 0,06.

c. Se introduce un electrolit care, prin "efectul de sărare", să ridice curba de echilibru deasupra dreptei de operare. Acest lucru se realizează prin extracţia colectivă, coeficientul de repartiţie crescînd de la circa 0,3 la circa 10.

Concluzii

1. S-a studiat comparativ echilibrul lichid - lichid pentru sistemul ulei de lactamă - caprolactamă - solvent (benzen şi tricloretilenă), în prezenţa şi în lipsa soluţiei de sulfat de amoniu. S-a constatat că prezenţa soluţiei apoase de sulfat de amoniu acţionează ca electrolit prin aşa numitul efect de salifiere, îmbunătăţind considerabil coeficientul de repartiţie a caprolactamei între uleiul de lactamă şi solvent.

2. Valorile coeficientului de repartiţie a caprolactamei nu variază sensibil între cei doi solvenţi, coeficientul în cazul tricloretilenei fiind ceva mai mare.

3. S-a studiat echilibrul lichid - lichid în cazul reextracţiei cu apă a caprolactamei din cei doi solvenţi (benzen şi tricloretilenă). S-a constatat, de asemenea, că nici în acest caz nu există diferenţe majore între valorile coeficientului de repartiţie a caprolactamei între apă şi cei doi solvenţi, coeficientul în cazul tricloretilenei fiind ceva mai mic.

4. S-a determinat numărul de echilibre la extracţie, atît în cazul extracţiei colective cît şi în cazul extracţiei separate, demonstrîndu-se, şi în acest fel, superioritatea extracţiei colective.

Bibliografie

1. KOGAN, S. Z. şi alţii, Himia promîşlenosti, 3, 1965, p. 184;
2. MERCA, E., PORAICU, M. şi TRIBUNESCU, P., Rev. Chim., (Bucureşti), nr. 4, 1987, p. 312;
3. OVCINNIKOVA, I. V. şi RUCINSKOGO, R. V., Proizvodstvo Izdatelstvo, Himia, 1977;
4. STRĂTULĂ, C., Rev. Chim., (Bucureşti), nr. 11, 1970, p. 699;
5. STRĂTULĂ, C., SBURLEA, Gh. şi MIHAI, T., Rev. Chim., (Bucureşti), nr. 12, 1984, p.1104.
6. TARAN, C. şi STRĂTULĂ, C., Procese difuzionale de separare, Institutul de petrol şi gaze, Ploieşti, 1979.

Intrat în redacţie: 9.XI.1990

OCTAVIAN FLOAREA
ROMULUS DIMA

Valorificarea minereurilor de sulf

II. Arderea concentratelor de sulf în strat fluidizat

CZ : 546.22 : 549.3

The experimental study here in carried out at pilot laboratory scale has highlighted the possibility of burning sulphur concentrates with about 90 percent maximum efficiency. The scale and geometry of the plant have made possible the investigation of the effect of air excess and concentrate characteristics. The sulphur volatilization phenomenon preceding sulphur combustion has been also highlighted while pointing out its direct effect upon the efficiency of burning.

1. Justificarea cercetării

Existenţa unei tehnologii de preparare a minereului de sulf ce punea la dispoziţia potenţialilor beneficiari numai concentrate de sulf (pînă la definitivarea soluţionării la scară industrială a extragerii sulfului prin autoclavizare [1,2]), a determinat valorificarea prin ardere a acestora, ca atare sau în amestec cu pirita. Studii similare detaliate şi accesibile, sînt prezentate în literatură, dar aplicabilitatea acestora, depinzînd de caracteristicile specifice ale materialului, este redusă.

Descoperirea şi trecerea la exploatarea industrială a unor zăcăminte importante de minereuri de sulf în Polonia, estimate la 120 mil. t sulf [3-5], a determinat dezvoltarea unor ample cercetări [6-11] vizînd stabilirea celei mai eficiente metode de utilizare a acestora. Gradul înalt de diseminare în roca însoţitoare şi concentraţia mare a sterilului silicios au dovedit atît dificultatea îmbogăţirii prin flotaţie [12], cît şi dezavantajul obţinerii, în faza finală de rafinare, a unor mari cantităţi de turte bogate în sulf, ce necesită a fi reutilizate [13]. Din motivele menţionate s-a apreciat că separarea sulfului elementar prin flotaţie-topire-filtrare nu constituie o metodă eficientă. Necesitatea găsirii unei soluţii de valorificare a turtelor de filtrare a condus la studierea posibilităţii de ardere a sulfului în prezenţa sterilului. Deşi cu un conţinut ridicat în $CaCO_3$, minereul de sulf polonez s-a dovedit valorificabil [14-16], astfel încît metoda a fost considerată oportună şi fundamentată tehnologic [17].

În ţara noastră, primele cercetări privind posibilitatea valorificării prin ardere a concentratelor de sulf au fost efectuate în anul 1981 pe o instalaţie industrială destinată arderii piritelor în strat fluidizat [18]. Deşi testele de ardere în amestec cu pirita au dovedit că soluţia propusă este aplicabilă, s-au constatat diferenţieri importante, referitoare la modul în care se comportă cele două materii prime, ceea ce a justificat cercetarea separată a procesului de ardere a concentratelor. Inexistenţa unor instalaţii industriale şi a unei experienţe în domeniu au impus abordarea studiului pe instalaţii de laborator.

2. Instalaţia experimentală

Pentru diminuarea unor posibile efecte de scară, instalaţia experimentală a fost realizată la dimensiunile unui pilot de laborator, într-o configuraţie flexibilă care să permită testarea unor condiţii de operare diverse (fig. 1). Coloana inferioară de ardere (*1*), confecţionată din sticlă termorezistentă, are lungimea de aproximativ 800 mm şi diametrul variabil (60, 70 şi 80 mm, ultimele două zone cu o lungime de cîte 300mm). Această configuraţie asigură o bună repartiţie şi recirculare a diferitelor fracţiuni granulometrice ale materialului. Pentru operarea la debite mari de aer şi concentrat, coloana de sticlă este completată cu două tronsoane metalice (*2*) cu diamterul de 100 mm şi lungimea totală de 1 200 mm. Sistemul de alimentare cu concentrat este alcătuit în varianta prezentată, dintr-un alimentator cu disc (dozator) (*3*) şi unul elicoidal (*4*) (transportor). Utilizarea concomitentă a celor două dispozitive a fost determinată, prin testări repetate, atît de proprietăţile de curgere ale materialului cît şi de necesitatea evitării aspiraţiei de aer fals în instalaţie. Sistemul de dozare-transport poate fi plasat la baza coloanei sau la mijlocul acesteia (ca în fig.1) în funcţie de lungimea coloanei utilizate. Instalaţia a fost prevăzută cu un sistem de încălzire electrică a aerului necesar arderii, alcătuit din două trepte de încălzire cu alimentare separată şi control

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA şi conf. dr. ing. ROMULUS DIMA, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

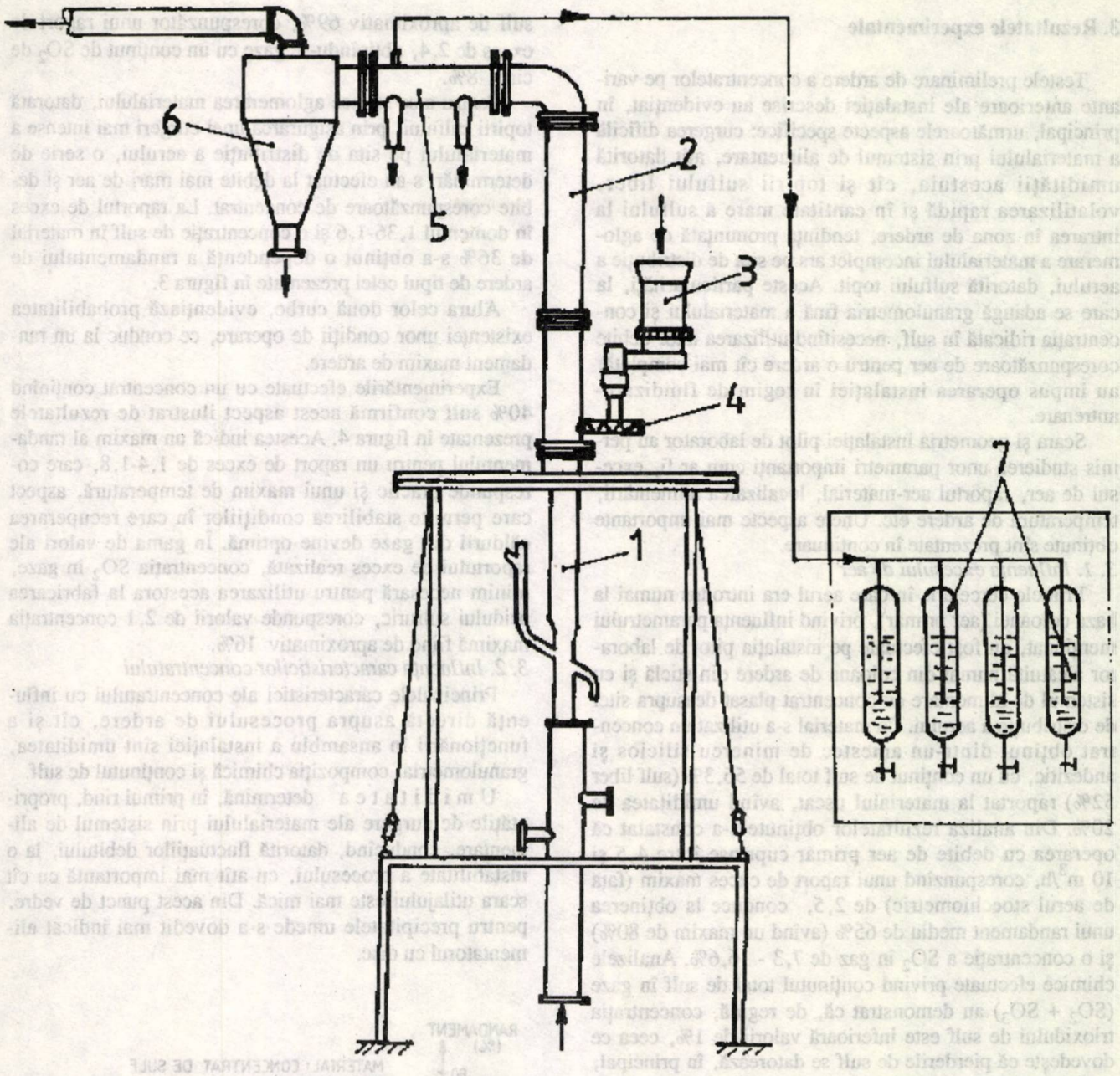


Fig. 1. Instalaţia experimentală de ardere a concentratelor de sulf:
1 - coloană de sticlă; *2* - tronsoane metalice; *3* - alimentator cu disc; *4* - transportor elicoidal; *5* - cameră de desprăfuire; *6* - ciclon; *7* - analizor de gaz

al încărcării fiecărei rezistenţe, necesar asigurării temperaturii de aprindere a sulfului. Separarea sterilului antrenat de gazele de ardere s-a realizat în camera de desprăfuire (*5*), ciclonul (*6*) şi, pentru purificarea înaintată, într-un filtru electric.

Pentru determinarea randamentului de ardere s-a măsurat concentraţia SO_2 în gaze prin absorbţia acestuia într-o soluţie de iod; în acest scop instalaţia a fost prevăzută cu un sistem de analizoare de gaz (*7*), care a permis atît verificarea reproductibilităţii datelor în regim staţionar, cît şi o analiză continuă pe durata unui experiment. Întrucît în condiţiile de operare specifice arderii concentratelor, principala sursă de recuperare a căldurii o reprezintă gazele de ardere, coloana de sticlă a fost prevăzută cu mai multe puncte de măsură a temperaturii; măsurătorile de temperatură, pe lîngă obiectivul menţionat, au constituit şi un indicator fidel al atingerii unui regim staţionar de funcţionare a instalaţiei.

3. Rezultatele experimentale

Testele preliminare de ardere a concentratelor pe variante anterioare ale instalaţiei descrise au evidenţiat, în principal, următoarele aspecte specifice: curgerea dificilă a materialului prin sistemul de alimentare, atît datorită umidităţii acestuia, cît şi topirii sulfului liber, volatilizarea rapidă şi în cantitate mare a sulfului la intrarea în zona de ardere, tendinţa pronunţată de aglomerare a materialului incomplet ars pe sita de distribuţie a aerului, datorită sulfului topit. Aceste particularităţi, la care se adaugă granulometria fină a materialului şi concentraţia ridicată în sulf, necesitînd utilizarea unor debite corespunzătoare de aer pentru o ardere cît mai completă, au impus operarea instalaţiei în regim de fluidizare-antrenare.

Scara şi geometria instalaţiei pilot de laborator au permis studierea unor parametri importanţi cum ar fi, excesul de aer, raportul aer-material, localizarea alimentării, temperatura de ardere etc. Unele aspecte mai importante obţinute sînt prezentate în continuare.

3. 1. Influenţa excesului de aer

Primele cercetări, în care aerul era introdus numai la baza coloanei (aer primar), privind influenţa parametrului menţionat, au fost efectuate pe instalaţia pilot de laborator alcătuită numai din coloana de ardere din sticlă şi cu sistemul de alimentare cu concentrat plasat deasupra sitei de distribuţie a aerului. Ca material s-a utilizat un concentrat obţinut dintr-un amestec de minereu silicios şi andezitic, cu un conţinut de sulf total de 56,3% (sulf liber 52%) raportat la materialul uscat, avînd umiditatea de 20%. Din analiza rezultatelor obţinute s-a constatat că operarea cu debite de aer primar cuprinse între 4,5 şi 10 m^3/h, corespunzînd unui raport de exces maxim (faţă de aerul stoechiometric) de 2,5, conduce la obţinerea unui randament mediu de 65% (avînd un maxim de 80%) şi o concentraţie a SO_2 în gaz de 7,3 - 16,6%. Analizele chimice efectuate privind conţinutul total de sulf în gaze (SO_2 + SO_3) au demonstrat că, de regulă, concentraţia trioxidului de sulf este inferioară valorii de 1%, ceea ce dovedeşte că pierderile de sulf se datorează, în principal, arderii incomplete a sulfului vaporizat. Analiza cu raze X a cenuşii nu a evidenţiat prezenţa sulfului.

Deoarece lungimea coloanei s-a dovedit insuficientă pentru a asigura arderea completă a sulfului, aceasta a fost completată cu cele două tronsoane metalice, reprezentate în figura 1.

Sistemul de alimentare cu material a fost plasat deasupra coloanei de sticlă la o distanţă de aproximativ 850 mm desupra sitei de distribuţie a aerului primar; prin această configuraţie s-a evitat topirea sulfului în sistemul de alimentare şi, totodată, s-a asigurat o mai bună dispersare a concentratului în coloană.

Pentru geometria amintită a instalaţiei şi un material silicios cu 67% sulf s-a corelat dependenţa randamentului de ardere (η) funcţie de raportul aer primar-material (r) conform datelor din figura 2.

Pentru aceeaşi geometrie randamentul maxim realizat a fost de 91,5% pentru un concentrat cu un conţinut de sulf de aproximativ 69%, corespunzător unui raport de exces de 2,4, obţinîndu-se gaze cu un conţinut de SO_2 de circa 8%.

Pentru a se reduce aglomerarea materialului, datorată topirii sulfului, prin asigurarea unei curgeri mai intense a materialului pe sita de distribuţie a aerului, o serie de determinări s-au efectuat la debite mai mari de aer şi debite corespunzătoare de concentrat. La raportul de exces în domeniul 1,36-1,6 şi o concentraţie de sulf în material de 36% s-a obţinut o dependenţă a randamentului de ardere de tipul celei prezentate în figura 3.

Alura celor două curbe, evidenţiază probabilitatea existenţei unor condiţii de operare, ce conduc la un randament maxim de ardere.

Experimentările efectuate cu un concentrat conţinînd 40% sulf confirmă acest aspect ilustrat de rezultatele prezentate în figura 4. Acestea indică un maxim al randamentului pentru un raport de exces de 1,4-1,8, care corespunde practic şi unui maxim de temperatură, aspect care permite stabilirea condiţiilor în care recuperarea căldurii din gaze devine optimă. În gama de valori ale raportului de exces realizată, concentraţia SO_2 în gaze, minim necesară pentru utilizarea acestora la fabricarea acidului sulfuric, corespunde valorii de 2,1 concentraţia maximă fiind de aproximativ 16%.

3. 2. Influenţa caracteristicilor concentratului

Principalele caracteristici ale concentratului cu influenţă directă asupra procesului de ardere, cît şi a funcţionării în ansamblu a instalaţiei sînt umiditatea, granulometria, compoziţia chimică şi conţinutul de sulf.

Umiditatea determină, în primul rînd, proprietăţile de curgere ale materialului prin sistemul de alimentare, conducînd, datorită fluctuaţiilor debitului, la o instabilitate a procesului, cu atît mai importantă cu cît scara utilajului este mai mică. Din acest punct de vedere, pentru precipitatele umede s-a dovedit mai indicat alimentatorul cu disc.

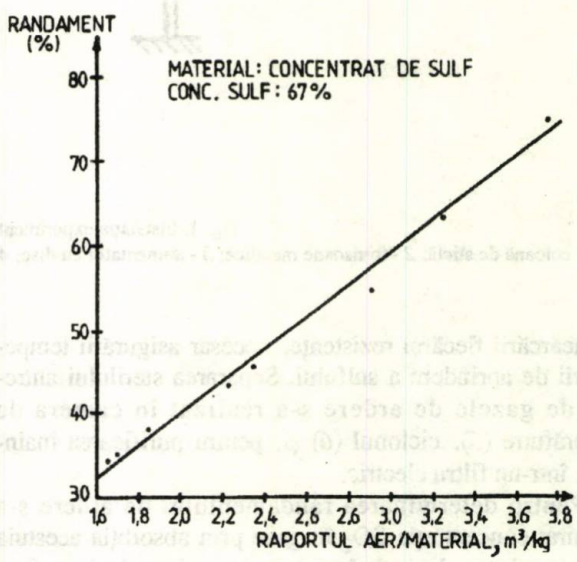


Fig. 2. Dependenţa randamentului de ardere de raportul aer/material

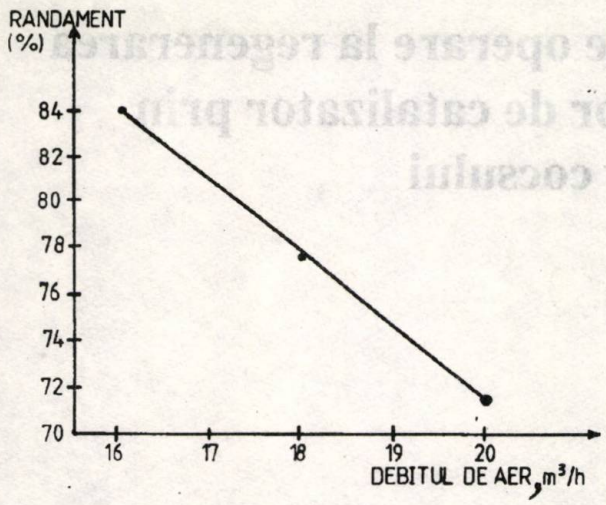


Fig. 3. Influenţa debitului de aer asupra randamentului

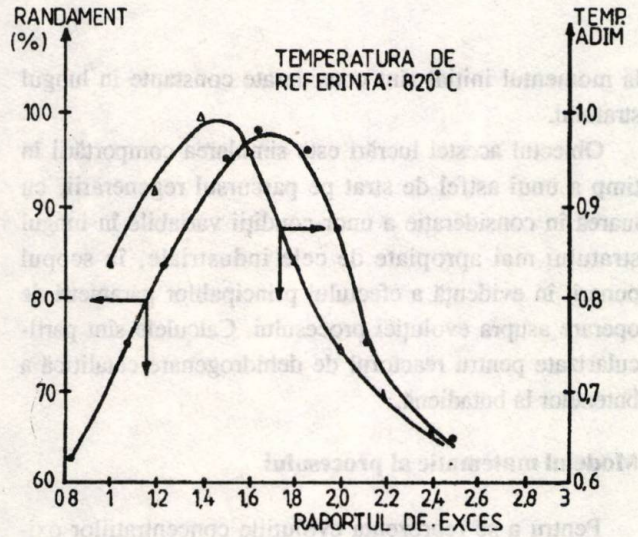


Fig. 4. Dependenţa randamentului de ardere de raportul de exces.

Granulometria concentratului este impusă, aşa cum s-a menţionat, de gradul înalt de diseminare a sulfului în roca însoţitoare. Friabilitatea sulfului, împreună cu concentraţia variabilă a acestuia în minereu, fac ca, pentru un grad de măcinare fixat, atît concentraţia acestuia în concentrat cît şi dimensiunea particulelor sale să fie variabile, acest ultim aspect avînd influenţă directă asupra timpului de staţionare îm instalaţie.

Dată fiind tendinţa de aglomerare odată cu creşterea umidităţii şi a conţinutului de sulf, această caracteristică determină circulaţia defectuoasă a materialului pe sita de distribuţie a aerului, antrenarea particulelor avînd loc treptat, pe măsura uscării şi arderii sulfului. De remarcat că fineţea materialului combinată cu un conţinut anumit de umiditate poate conduce la o granulometrie artificială ce asigură, în condiţii hidrodinamice corespunzătoare, o ardere înaintată a sulfului, dar aspectele menţionate sînt greu de controlat. Este posibil ca tocmai această particularitate să explice instabilităţile constatate şi diversitatea rezultatelor.

Dintre factorii amintiţi numai influenţa umidităţii a putut fi, într-o oarecare măsură, stabilită, dat fiind că, în condiţiile exploatării miniere, care produce concentratele, nu a fost posibilă dirijarea exploatării zăcămîntului şi a etapelor următoare (măcinare, flotaţie, filtrare), astfel încît să fie posibilă obţinerea unor sorturi cu caracteristici net diferenţiate, necesare realizării unor corelări sigure.

Testele efectuate au scos în evidenţă faptul că, în cazul utilizării numai a aerului primar, creşterea umidităţii cu un procent determină o reducere a randamentului cu circa două procente, în special, în cazul sortimentelor de concentrat andezitic cu conţinut redus de sulf.

4. Concluzii

Cercetarea experimentală, efectuată pe instalaţia pilot de laborator prezentată, a demonstrat că este posibilă valorificarea prin ardere a concentratelor de sulf, cu randamente maxime de circa 90%. Randamentul de ardere a fost corelat funcţie de raportul aer primar/material şi raportul de exces. Datorită caracteristicilor specifice ale materialului, analizate în lucrare, procesul s-a realizat în strat fluidizat-antrenant, constatîndu-se o oarecare instabilitate a acestuia datorată şi efectului de scară. A fost pus în evidneţă fenomenul de volatilizare a sulfului, în toate condiţiile de experimentare şi de configuraţie a instalaţiei, cu influenţă directă asupra performanţelor procesului.

Bibliografie

1. FLOAREA, O. şi DIMA, R., Rev. Chim., (Bucureşti), **43**, nr. 3-4, 1992., p. 43
2. FLOAREA., O., DOBRE, T., DIMA, R., PLEŞU V. şi VASILESCU, P., Proces tehnologic privind obţinerea sulfului tehnic topit din minereu de Călimani, prin tratarea termică a suspensiilor de flotaţie, Ministerul Minelor şi Geologiei, 1984
3. GUILLO, R., Chimie et Industrie, **5**, 1957, p. 1032
4. x x x Chem. Zeitung, **81**, 1957, p. 231
5. x x x Sulphur, **16**, 1957, p.
6. GDNYIA, J., Chemik, **11**, 1958, p. 276
7. GDNYIA, J., Chemik, **13**, 1960, p. 3
8. GDNYIA, J., Chemik, **13** 1960, p. 389
9. BRETSZNAJDER, S., Konf. Kopaln. Sur. Chem., XII, 1960
10. MARCINKOWSKI, R., Bull. Acad. Polon. Sci., **9**, 1961 p. 97
11. CIBOROVSKI, J. şi MLODZINSKI, B., Przem. Chem., **39**, 1960 p. 608
12. HOFFMAN, P., ş.a., Przem. Chem., **38**, 1959, p. 566
13. LUGOWSKA, M., Zeszy. Nauk, Politech. Slask. Chem., 8, 1961, p. 1
14. LUGOWSKA, M., Przem. Chem., **40**, 1961, p. 95
15. LUGOWSKA, M., Przem. Chem., **40**, 1961, p. 383
16. LUGOWSKA, M., Przem. Chem., **40**, 1961, p. 514
17. LUGOWSKA, M., Chem. Stosowana, ser. A, **9**, 1965, p. 4
18. FLOAREA, O., ş. a., Contract cercetare nr. 54-1-4/1981.

Intrat în redacţie: 7.I.1991

GRIGORE BOZGA
MONICA IONESCU

Politici de operare la regenerarea straturilor de catalizator prin arderea cocsului

CZ : 547.21 : 542.973.8

Using an analytical process model are simulated operating regimes corresponding to state initial conditions variable along the bed. Also operating policies which correspond to high final temperatures and coke conversion in the solid are determined.

Un număr însemnat de procese de prelucrare catalitică a hidrocarburilor, ce au loc în straturi fixe de catalizatori solizi, sînt însoţite de fenomene secundare de formare a unui produs solid denumit cocs, ce se depune în reţeaua internă de pori a granulei de catalizator. Acumularea cocsului în granulă conduce la diminuarea continuă a activităţii catalitice, ca urmare a limitării accesului moleculelor de reactant la centrii activi de pe suprafaţa internă; după o anumită perioadă de operare, activitatea stratului de catalizator scade sub limita acceptabilă din punct de vedere economic. Apare astfel necesară întreruperea procesului în vederea îndepărtării cocsului, fază denumită uzual regenerare, prin care se reface într-o măsură importantă activitatea stratului catalitic.

Îndepărtarea cocsului se realizează cel mai adesea prin ardere, utilizînd aer diluat cu un inert (N_2, CO_2 etc.).

Procesul este puternic exoterm, impunîndu-se operarea sub un control riguros al temperaturii. În majoritatea cazurilor regenerarea se realizează în condiţii practic adiabate, căldura acumulată în stratul solid fiind utilizată în procesul catalitic endoterm de prelucrare a hidrocarburilor.

Studiul procesului de regenerare a făcut obiectul unui număr mare de lucrări experimentale şi teoretice publicate în literatura de specialitate. În majoritatea studiilor teoretice ale comportării straturilor catalitice pe parcursul regenerării, temperatura solidului şi concentraţia cocsului la momentul iniţial sînt considerate constante în lungul stratului.

Obiectul acestei lucrări este simularea comportării în timp a unui astfel de strat pe parcursul regenerării, cu luarea în consideraţie a unor condiţii variabile în lungul stratului mai apropiate de cele industriale, în scopul punerii în evidenţă a efectului principalilor parametri de operare asupra evoluţiei procesului. Calculele sînt particularizate pentru reactorul de dehidrogenare catalitică a butenelor la butadienă.

Modelul matematic al procesului

Pentru a se reprezenta evoluţiile concentraţiilor oxigenului în faza gazoasă şi a cocsului în faza solidă, respectiv ale temperaturilor celor două faze în lungul stratului şi în timp, se utilizează ecuaţiile de bilanţ masic şi termic pentru fazele gazoasă şi solidă, scrise în ipotezele modelului eterogen cu circulaţie tip deplasare totală la operare adiabată.

Bilanţul oxigenului în fază gazoasă:

$$\frac{\varepsilon \cdot \rho_g}{M} \cdot \frac{\partial x}{\partial \tau} = -\frac{D_m^{\bullet}}{M} \cdot \frac{\partial x}{\partial z} - \nu_R \qquad (1)$$

Bilanţul termic al fazei gazoase:

$$\varepsilon \cdot \rho_g \cdot c_p \cdot \frac{\partial T_g}{\partial \tau} = \alpha_v \left(T_s - T_g\right) - D_m^{\bullet} \cdot c_p \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} \qquad (2)$$

Bilanţul termic al fazei solide:

Conf. dr. ing. GRIGORE BOZGA şi ing. MONICA IONESCU,
Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

$$\rho_s \cdot c_s \cdot (1-\varepsilon) \cdot \frac{\partial T_s}{\partial \tau} = \left(-\Delta H_R\right) \cdot v_R - \alpha_v \cdot \left(T_s - T_g\right) \quad (3)$$

Bilanţul masic al cocsului în fază solidă:

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = -\beta \cdot v_R \quad (4)$$

Viteza procesului eterogen, raportată la unitatea de volum de strat, este reprezentată printr-o expresie globală de forma:

$$v_R = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E}{R \cdot T_g}\right)} \cdot x \cdot \frac{y}{y_0} \cdot P \quad (5)$$

Condiţiile iniţiale şi la limită, asociate ecuaţiilor sînt exprimate prin relaţiile:

$$t = 0; z \in [0,L]; \quad T_s = T_{s_0}(z); \quad y = y_0(z)$$

$$z = 0; \quad t \in [0,\tau_f]; \quad T_g = T_{g_0}(t); \quad x = x_0(t) \quad (6)$$

Pentru soluţionarea modelului matematic al regenerării se utilizează o metodă numerică explicită în raport cu timpul şi implicită în raport cu poziţia, propusă în [2], utilizată de asemenea în [3].

Valorile constantelor, ce apar în model, sînt, de asemenea, cele utilizate în referinţele [3] şi [4].

Rezultatele simulării

Parametrii modelului şi condiţiile de lucru corespund operării unui strat catalitic de dehidrogenare a butenelor la butadienă.

Evoluţiile concentraţiei cocsului şi temperaturii fazei solide în lungul stratului la momentul iniţial al regenerării sînt calculate simulînd atît perioada de dehidrogenare cît şi faza de purjare a stratului cu azot, anterioară celei de regenerare (fig. 1), utilizînd date publicate în literatura de specialitate [4].

Un prim set de simulări au fost efectuate în scopul punerii în evidenţă a efectelor distribuţiilor iniţiale ale concentraţiei cocsului şi respectiv ale temperaturii solidului în lungul stratului, asupra evoluţiei procesului de regenerare.

Rezultatele sînt reprezentate în figurile 2 şi 3. Curbele trasate cu linie întreruptă sînt obţinute plecînd de la condiţii iniţiale constante în lungul stratului (rezultate din medierea celor variabile). Ceilalţi parametri de operare sînt identici în cele două simulări. Evoluţia procesului are loc sub forma unei zone de reacţie, ce parcurge stratul în sensul circulaţiei amestecului gazos, poziţia acesteia corespunzînd cu cea a maximului de temperatură la momentul curent.

Valoarea maximului de temperatură este crescătoare în timp, maximul global fiind atins în imediata vecinătate a ieşirii din strat.

La simulările cu condiţii iniţiale variabile se obţin temperaturi uşor superioare celor rezultate la simulările cu condiţii iniţiale constante în lungul stratului. Diferenţa maximă de peste 20° C, se obţine în primele minute ale operării. În timp, aceste diferenţe au tendinţă de atenuare (fig. 2).

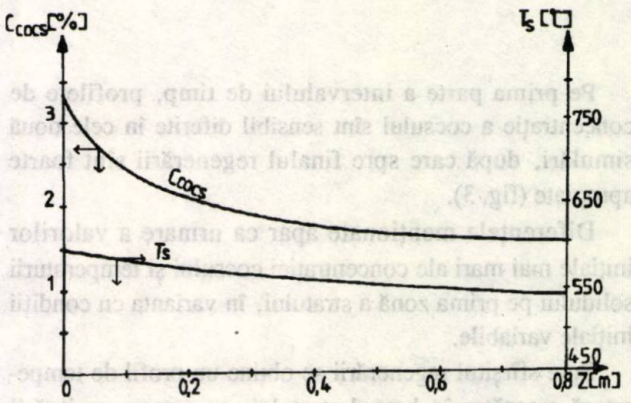


Fig. 1. Evoluţiile concentraţiei cocsului şi a temperaturii solidului în lungul stratului la momentul iniţial.

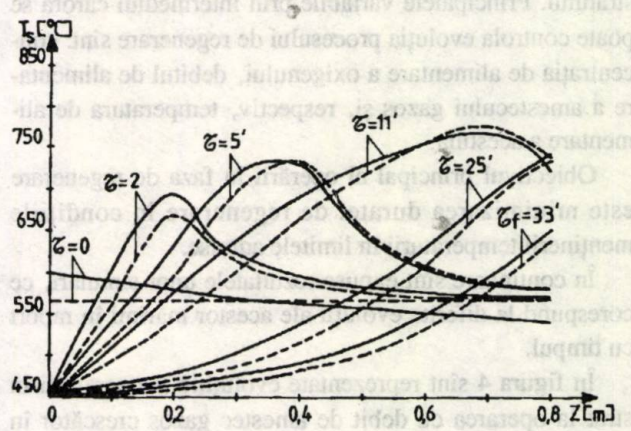


Fig. 2. Evoluţiile temperaturii solidului în lungul stratului la diferite momente pe parcursul regenerării:
(-------profil iniţial variabil; - - - - -profil iniţial constant)

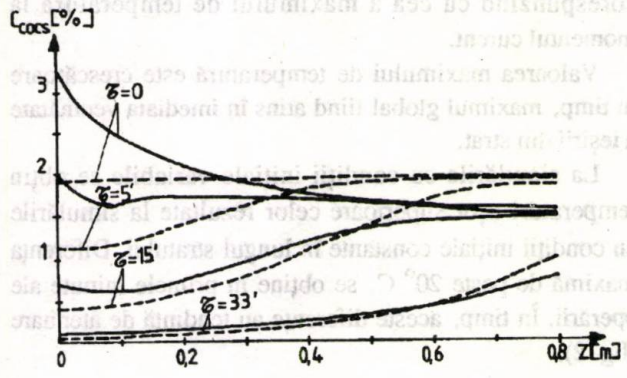


Fig. 3. Evoluţiile concentraţiei cocsului în lungul stratului la diferite momente pe parcursul regenerării:
(-------profil iniţial variabil; - - - - -profil iniţial constant)

Pe prima parte a intervalului de timp, profilele de concentraţie a cocsului sînt sensibil diferite în cele două simulări, după care spre finalul regenerării sînt foarte apropiate (fig. 3).

Diferenţele menţionate apar ca urmare a valorilor iniţiale mai mari ale concentraţiei cocsului şi temperaturii solidului pe prima zonă a stratului, în varianta cu condiţii iniţiale variabile.

Spre sfîrşitul regenerării se obţine un profil de temperatură crescător în lungul stratului, ca urmare a situării zonei de reacţie pe ultima porţiune. La conversii foarte mari ale cocsului (durate mari de regenerare) temperatura în lungul stratului solidului tinde să se stabilizeze la o valoare constantă egală cu cea de alimentare în strat a reactantului gazos. Cele mai mari valori ale temperaturii se obţin pe prima jumătate a intervalului de operare, în această perioadă existînd riscul depăşirii valorilor limită admise tehnologic. După aproximativ 15 min, temperatura începe să scadă în raport cu timpul pe toată lungimea stratului. Principalele variabile prin intermediul cărora se poate controla evoluţia procesului de regenerare sînt: concentraţia de alimentare a oxigenului, debitul de alimentare a amestecului gazos şi, respectiv, temperatura de alimentare a acestuia.

Obiectivul principal al operării în faza de regenerare este minimizarea duratei de regenerare în condiţiile menţinerii temperaturii în limitele admise.

În continuare sînt expuse rezultatele unor simulări, ce corespund la diferite evoluţii ale acestor mărimi în raport cu timpul.

În figura 4 sînt reprezentate evoluţiile temperaturii în strat la operarea cu debit de amestec gazos crescător în timp. Faţă de operarea la un debit constant (egal cu valoarea medie a celui crescător în timp) reprezentată în figura 2 maximul de temperatură rămîne după un timp de regenerare de circa 5 min, la o valoare aproximativ uni-

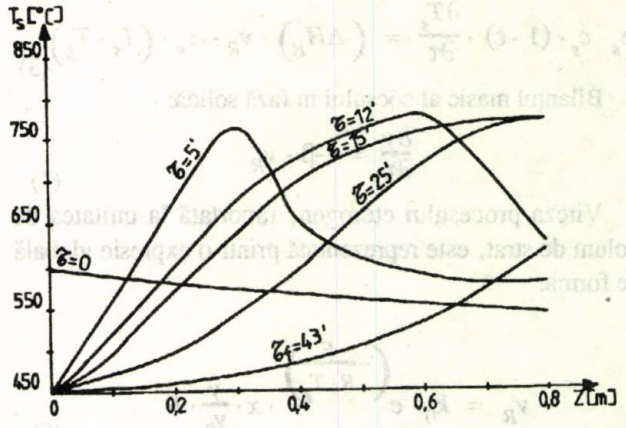


Fig. 4. Evoluţiile temperaturii solidului în lungul stratului la simularea cu debitul de alimentare variabil în timp

$$G = G_0\left(1+\frac{\tau}{80}\right);\ G_0 = 2\,000\,\frac{kg}{m^2\cdot h};\ [\tau] = \min$$

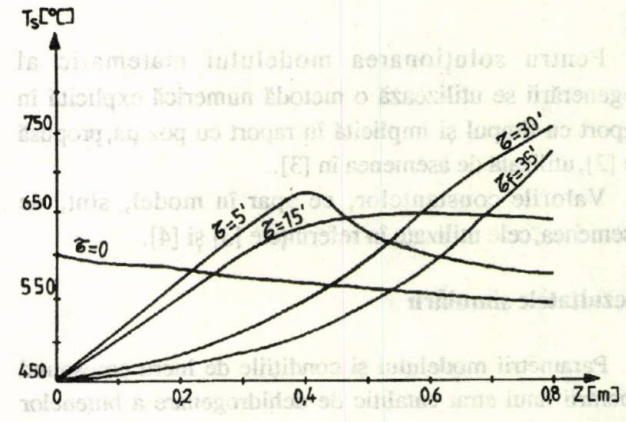


Fig. 5. Evoluţiile temperaturii solidului în lungul stratului la simularea cu concentraţia de oxigen la intrarea în stratul catalitic variabilă în timp

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{(0)}\left(1+\frac{\tau}{30}\right);\ C_{O_2}^{(0)} = 0{,}01\,\frac{\text{mol } O_2}{\text{mol amestec}};\ [\tau] = \min$$

formă în timp. Debitul de alimentare se remarcă astfel ca o importantă variabilă de operare, iar creşterea continuă a acestuia în timp un mijloc de limitare a temperaturii stratului.

În figura 5 sînt prezentate rezultatele simulărilor la concentraţia de alimentare a oxigenului în strat crescătoare în timp.

Maximele temperaturii pe prima parte a intervalului de operare sînt sensibil mai reduse comparativ cu cele prezentate în figurile 2, şi 4, ca urmare a valorilor mai mici ale concentraţiei oxigenului. Pe ultima parte a inter-

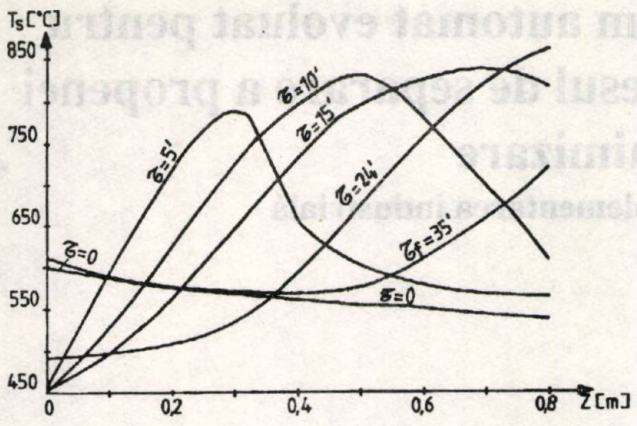


Fig. 6. Evoluţiile temperaturii solidului în lungul stratului la simularea cu debitul de alimentare şi temperatura aerului la intrarea în stratul catalitic, variabile în timp

$$G = G_0\left(1+\frac{\tau}{80}\right);\ G_0 = 2\,000\ \frac{kg}{m^2\cdot h};\ [\tau] = \min$$

$$\begin{cases} T_0 = 450°C & \text{pentru } \tau \le 15 \text{ min} \\ T_0 = 450 + (\tau - 15)^{1.7}\ °C & \text{pentru } \tau > 15 \text{ min} \end{cases}$$

valului de regenerare reducerea vitezei procesului, ca urmare a scăderii concentraţiei cocsului, este în acest mod compensată prin creşterea continuă a presiunii parţiale a oxigenului, o astfel de politică de operare constituind o posibilitate de reducere a duratei de regenerare.

Obţinerea unui nivel mai ridicat al temperaturii în strat, la sfîrşitul perioadei de regenerare, este posibilă prin creşterea continuă în timp a temperaturii de alimentare a amestecului gazos. O astfel de operare conduce prin simulare la rezultatele prezentate în figura 6.

Creşterea temperaturii de alimentare este efectuată doar în a doua parte a intervalului de operare pentru a limita creşterile excesive ale temperaturii de reacţie. Curba, ce reprezintă evoluţia temperaturii în lungul stratului la momentul final, prezintă, în acest caz, un minim puţin accentuat în zona centrală a stratului.

Concluzii

Evoluţiile temperaturii şi concentraţiei cocsului în faza solidă la regenerarea straturilor catalitice prin arderea cocsului sînt dependente atît de starea iniţială a stratului, cît şi de condiţiile de operare. Luarea în considerare a neuniformităţii temperaturii şi concentraţiei cocsului în volumul stratului la momentul iniţial, conduce la diferenţe destul de importante faţă de rezultatele simulărilor cu condiţii iniţiale constante (uniforme în strat).

Debitul de reactant gazos, concentraţia oxigenului în alimentare şi, respectiv, temperatura de alimentare a amestecului gazos sînt variabile prin intermediul cărora se poate acţiona asupra evoluţiei procesului de regenerare. Limitarea creşterii temperaturii de reacţie în condiţiile menţinerii la valori acceptabile a duratei de regenerare este posibilă prin creşterea continuă în timp a debitului de alimentare şi, respectiv, a concentraţiei oxigenului. Un nivel de temperatură ridicat pe toată lungimea stratului se poate, de asemenea, obţine printr-o politică de operare cu temperatura de alimentare continuu crescătoare în timp.

Notaţii

T_s, T_g - temperaturile fazelor solide, respectiv gazoasă;

ρ_g, c_p - densitatea, respectiv, căldura specifică a amestecului gazos;

ρ_s, c_s - idem pentru faza solidă;

M - masa molară medie a amestecului gazos;

x - fracţia molară a oxigenului în faza gazoasă;

D_m - fluxul masic al amestecului gazos;

v_r - viteza de consumare a oxigenului;

ε - fracţia de goluri a stratului;

α - coeficientul parţial de transfer termic între fazele solidă şi gazoasă, raportat la unitatea de volum de strat;

β - factor de transformare;

y - fracţia masică a cocsului în solid;

P - presiunea de lucru;

ΔH_R - căldura reacţiei de ardere a cocsului.

Bibliografie

1. MIHAIL, R. şi MUNTEAN., O., Reactoare chimice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
2. GONZALES, O. şi SPENCER, H., CES, **18**, 1963, p. 753
3. MIHAIL, R. şi BOZGA, Gr., Rev. Chim., (Bucureşti), **28**, 1977, p. 140
4. DUMEZ, F. şi FROMENT, G., IEC, Process Design and Development, **15**, 1976, p. 291

Intrat în redacţie: 3.XII.1991

NICOLAE PARASCHIV
VASILE CÎRTOAJE

Sistem automat evoluat pentru procesul de separare a propenei de chimizare

II. Implementarea industrială

CZ : 66.012.1 : 621.928 : 547.313.3

The paper presents the industrial implementation of the advanced automatic system which is meant for the chemicalised propene separation. From the user's point of vue, the analysis regards the software and hardware control equipment resources emphasizing some real-time programming aspects.

The application programs system ensured the implementation of the control strategy and of the operating staff-equipment dialogue strategy.

The implemented system proved to be safely-running and profitableness performant.

În prima parte a acestei lucrări au fost expuse ideile, care stau la baza strategiei de conducere a procesului de separare a propenei de chimizare, precum şi structura sistemului automat evoluat asociat acesteia. Strategia prezentată şi-a dovedit validitatea în condiţiile concrete ale unei instalaţii industriale şi anume coloana de fracţionare propenă-propan din cadrul unui complex de cracare catalitică.

Transpunerea la nivel industrial (implementarea) a sistemului automat evoluat, a necesitat parcurgerea următoarelor etape:

- stabilirea necesităţilor hardware şi software pentru echipamentul, ce urmează a fi utilizat;
- elaborarea sistemului programelor de aplicaţie;
- cuplarea echipamentului şi transferul conducerii procesului către acesta;
- analiza, din punctul de vedere al siguranţei în funcţionare şi eficienţei a rezultatelor implementării.

În cele ce urmează se prezintă elemente mai importante din observaţiile autorilor, în calitate de membri ai echipei de dezvoltare şi implementare a aplicaţiei, în legătură cu problematica aferentă etapelor menţionate.

Nota I a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), 42, nr. 8-9, 1991, p. 437

Conf. dr. ing. NICOLAE PARASCHIV şi conf. dr. ing. VASILE CÎRTOAJE, Institutul de Petrol şi Gaze – Ploieşti, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

Particularităţile constructiv-funcţionale (hardware) ale echipamentului de conducere

Pentru aplicaţia ce se prezintă în lucrare s-a utilizat calculatorul de proces SPOT 83, produs modern, asupra căruia, în cele ce urmează, se vor face unele precizări necesare, virtualilor utilizatori.

Calculatorul SPOT 83 este conceput pentru a funcţiona ca unitate de control distribuită în cadrul unui sistem ierarhic de conducere şi poate executa, parţial sau în totalitate, următoarele funcţii:

- achiziţia informaţiei, sub formă analogică sau numerică, din proces;
- prelucrarea acestei informaţii în vederea conducerii (supravegherii) procesului;
- distribuirea către proces a comenzilor sub formă analogică sau numerică;
- schimbul de informaţie cu un eventual calculator supervizor, situat la un nivel ierarhic superior.

Structura sistemului SPOT 83 este modulară, modulele funcţionale fiind cuplate la o magistrală unică BUS SPOT. Comunicaţia între module este de tip "slab", în sensul că fiecare modul prezintă autonomie funcţională şi prin urmare are iniţiativă, în ceea ce priveşte accesul la magistrală. De menţionat, că tot la această magistrală se poate conecta şi calculatorul supervizor, care poate avea în "subordinea" sa mai multe echipamente SPOT 83.

În continuare sînt prezentate principalele caracteristici ale modulelor din componenţa echipamentului, cu care s-a realizat implementarea aplicaţiei de conducere a pro-

cesului de separare a propenei şi care prezintă interes, în primul rînd, din punctul de vedere al utilizatorului.

● Modulul unităţii centrale (*UC*) constituie practic un microcalculator al cărui procesor central este realizat cu unul dintre microprocesoarelor INTEL 8080 sau Z80. Cu toate că acestea nu se înscriu între "vedetele" momentului în materie de componente electronice, performanţele şi disponibilităţile lor, larga răspîndire precum şi bogata literatură ce le este dedicată, recomandă echipamentele realizate cu microprocesoarele menţionate şi în aplicaţiile de conducere a proceselor, de tipul celei prezentate.

În afara procesorului central, *UC* mai conţine: memoria internă, ceasul de timp real, sistemul de întreruperi, interferenţele de comunicaţie cu magistrala BUS SPOT şi cu echipamentele periferice şi blocul de comandă, sincronizate de control. Elementele, ce intră în structura *UC*, sînt conectate la o magistrală unică de date, adrese şi comenzi, prin care comunicaţia este dirijată de procesorul central (comunicaţie de tip "tare").

Memoria internă, ce reprezintă o importantă resursă a sistemului, este constituită din 48 Koctet EPROM şi 16 Koctet RAM, din care la dispoziţia utilizatorului se află 32 Koctet EPROM şi 8 Koctet RAM. Memoria EPROM conţine programele de sistem şi aplicaţie, iar cea RAM este utilizată ca memorie temporară de către acestea.

Sistemul de întreruperi (SI) este organizat pe 15 niveluri de prioritate şi recunoaşte întreruperi atît din proces cît şi din partea sistemului de calcul. Organizarea SI şi a modulului de tratare conferă echipamentului SPOT 83 caracteristici de lucru în *timp real*, în sensul prelucrării informaţiei cvasisincron cu derularea evenimentelor externe.

● Modulul intrărilor analogice permite achiziţia din proces a 24 semnale analogice în tensiune în intervalul 0...+1 V. Partea centrală a unui asemenea modul o reprezintă convertorul analog numeric (*CAN*), care are o lungime a cuvîntului numeric convertit de 10 bit. În consecinţă, domeniul de lucru al *CAN* este divizat în 2^{10} = 1024 cuante, ceea ce conduce la o eroare inerentă de cuantificare [2] de aproximativ 1 mV, aspect cu implicaţii deosebit de favorabile în ceea ce priveşte precizia sistemului de achiziţie. Prezenţa în structura modulului a unui multiplexor analogic face posibilă utilizarea secvenţială a *CAN* de către mai multe surse de semnal analogic (traductoare). Conectarea acestora la intrările multiplexorului se realizează prin intermediul cîte unui filtru "trece jos" cu rol în rejecţia perturbaţiilor.

● Modulul ieşirilor analogice asigură conversia comenzilor din formă numerică în analogică şi transmiterea acestora către proces sub forma unui semnal în curent în gama 0...10 mA sau 0...20 mA. Un asemenea modul poate genera şase semnale de comandă, care sînt izolate atît între ele cît şi faţă de masă.

● Consola sistemului este universală şi cu un singur ecran. La cerere sistemul poate fi dotat şi cu o consolă de proces specializată.

Particularităţi privind programarea în timp real a echipamentului de conducere

Aplicaţia a fost dezvoltată sub *sistemul de operare multitasking în timp real* (SOMTR), elaborat în cadrul Institutului de Conducere şi Informatică Bucureşti. Acest SOMTR, corelat cu disponibilităţile hardware ale echipamentului SPOT 83, asigură elaborarea unui răspuns rapid, în timp util, la orice eveniment semnificativ prevăzut sau neprevăzut, apărut la nivelul procesului condus sau al consolei, la intervenţia operatorului tehnolog.

Întreaga aplicaţie este structurată în unităţi de program numite *taskuri* sau procese, din care o parte sînt elaborate de programatorul de sistem, iar restul de către programatorul de aplicaţie. Execuţia taskurilor se face întreţesut, timpul UC fiind distribuit, pe rînd, fiecărui task conform unor reguli ale SOMTR şi programului de aplicaţie. Modul de programare şi viteza ridicată de lucru a microprocesorului, lasă însă impresia unei execuţii simultane a taskurilor, ca şi cum fiecare task ar beneficia de un procesor propriu mai lent.

Taskurile sînt planificate şi comutate în execuţie de un program special al sistemului de operare, numit *nucleu executiv* (*supervizor*), pe baza *priorităţii* fiecărui task. Dintre taskurile care concurează la un moment dat pentru preluarea controlului asupra microprocesorului, nucleul executiv va lansa în execuţie pe cel cu prioritatea cea mai mare. De menţionat că execuţia oricărui task, indiferent de prioritate, va fi sistată la apariţia unei întreruperi urmînd a fi reluată după tratarea acesteia.

O aplicaţie ce se execută sub sistemul S83 conţine, în principal:

- secvenţa de autotestare a funcţionalităţii calculatorului;
- nucleul executivului sistemului de operare;
- taskurile sistem şi utilizator;
- biblioteca aritmetică în virgulă mobilă;
- rutinele de tratare a întreruperilor.

Nucleul executiv alocă pentru fiecare task în parte o zonă a memoriei RAM, utilizată atît ca tabelă de date (pentru păstrarea şi actualizarea informaţiei referitoare la starea curentă a taskului respectiv), cît şi ca *stivă proprie* (pentru salvarea conţinutului registrelor microprocesorului).

Taskul cu prioritatea cea mai mică este un task sistem de testare, care deţine controlul microprocesorului în intervalele de timp, cînd nici unul dintre celelalte taskuri nu solicită lansarea în execuţie. Taskul cu prioritatea cea mai mare este un task utilizator de iniţializare, lansat direct de supervizor şi executat o singură dată la punerea în funcţiune a aplicaţiei.

Taskurile instalate prin program pot fi *active* sau *inactive* (*dormante*), un task activ putînd fi în una din următoarele stări: *în aşteptare* (*blocat*), *gata de execuţie* sau *în execuţie*. Dintre taskurile care solicită la un moment dat controlul asupra microprocesorului, taskul cu prioritatea cea mai mare va fi trecut în stare de execuţie, iar celelalte - în starea gata de execuţie, fiind înscrise

conform priorităţilor ataşate, în aşa numita "listă ordonată a taskurilor gata de execuţie".

Operaţia de comutare a execuţiei de la un task la altul este declanşată ca urmare a directivelor emise dintr-un task aflat în execuţie sau dintr-o rutină de tratare a unei întreruperi. La tranziţia unui task din starea de execuţie în una din stările gata de execuţie sau aşteptare, conţinutul registrelor microprocesorului este salvat în stiva proprie a taskului, urmînd ca reluarea execuţiei să se efectueze din punctul de oprire, prin actualizarea registrelor cu datele salvate anterior.

Prelucrarea în timp real este însoţită de interacţiuni între taskuri, care pot genera situaţii conflictuale, ce se rezolvă prin trei tipuri de operaţii şi anume: *sincronizarea, comunicarea* şi *excluderea mutuală* [1]. Operaţia de sincronizare este realizată cu ajutorul funcţiilor sistem pentru controlul şi comanda *semafoarelor,* iar cea de comunicare între taskuri (conform mecanismului de tip producător-consumator de mesaje) - cu ajutorul funcţiilor sistem pentru definirea şi exploatarea listelor circulare cu semafoare [4]. Excluderea mutuală are în vedere problema *secţiunii critice* (a situaţiei în care două taskuri utilizează o resursă comună). Această problemă poate fi rezolvată prin două procedee şi anume: cu ajutorul funcţiilor sistem WAIT şi SIGNAL pentru comanda semafoarelor, respectiv prin intermediul funcţiilor sistem DIS şi ENA (numai în cazul secţiunilor critice executabile într-un timp foarte scurt, de ordinul milisecundelor [4].

Calculele sînt efectuate cu ajutorul bibliotecii matematice în virgulă mobilă (BMVM), care permite efectuarea operaţiilor aritmetice elementare (adunare, scădere, înmulţire, împărţire, extragere de radical), precum şi a unor operaţii de conversie din format intern în extern şi invers [5]. În format intern datele sînt reprezentate prin mantisă şi exponent (pe trei octeţi), iar în format extern prin şiruri de caractere ASCII. Pentru mărirea disponibilităţii de calcul a sistemului, autorii au completat BMVM cu rutine, ce efectuează operaţiile de logaritmare şi ridicare la putere.

O calitate remarcabilă a BMVM o constituie faptul că rutinele acesteia nu folosesc memoria internă a *UC,* ci numai registrele microprocesorului. Prin aceasta se asigură o viteză ridicată de calcul şi reentranţa operaţiilor aritmetice (posibilitatea ca o operaţie executată într-un task să fie întreruptă de alta de acelaşi tip, dintr-un alt task), aspect ce face posibilă implicarea BMVM în aplicaţii de timp real.

Programarea propriu-zisă se realizează fie în limbaj de asamblare, fie într-un limbaj de nivel înalt (Pascal), în ambele situaţii adăugîndu-se macroinstrucţiuni şi rutine specifice SOMTR şi BMVM. Cu toate că limbajul de asamblare ridică programatorului mai multe probleme, utilizarea acestuia prezintă avantajul generării unui program obiect cu o lungime mai mică, decît în situaţia programării într-un limbaj de nivel înalt. Acest aspect are implicaţii directe în ceea ce priveşte utilizarea eficientă a memoriei EPROM disponibile, în care se înscrie programul obiect. Pentru depanarea şi întreţinerea sistemului de programe de aplicaţie (SPA) se poate utiliza un program special numit depanator (DEBUGGER) [6].

Sistemul programelor de aplicaţie

SPA dezvoltat de autori a răspuns atît cerinţei de implementare a structurii ierarhice de conducere (prezentate în prima parte a lucrării) cît şi aceleia de realizare a unui dialog eficient între operatorul tehnolog şi sistemul de calcul.

Figura 1 conţine o reprezentare sugestivă a structurii SPA, iar tabelul 1, o evidenţiere a denumirilor, tipurilor şi funcţiilor taskurilor conţinute de SPA. Din considerentul expus anterior dezvoltarea taskurilor utilizator s-a efectuat în limbajul de asamblare al microprocesorului INTEL 8080.

După cum se observă din figura 1, schimbul de informaţie între taskuri cu mediul extern se efectuează prin intermediul *bazei de date de proces* (*BDP*). În tabelul 2 se prezintă structurile vectorilor ale căror componente constituie obiectul transferului informaţional în cadrul SPA. BDP este organizată în memoria RAM a sistemului de calcul, pe trei secţiuni, după cum urmează:

- date cu valoare fixă (constante de conversie, valori ale unor parametri etc.);
- date modificabile din taskurile REGP, ADM, OPT (valori comenzi, α, $\hat{x}_B$ etc.);
- date modificabile din taskul operatorului de proces (constante acordare model, restricţii, costuri etc.).

În continuare sînt prezentate, din punct de vedere funcţional, taskurile utilizator, menţionîndu-se, acolo unde este cazul, interacţiunile acestora cu *BDP.* În ceea ce priveşte taskurile sistem, rolul lor este evidenţiat în documentaţia ce însoţeşte produsul S83 [4].

● Taskul *START,* care are prioritate maximă, este lansat în execuţie de către supervizor şi executat o singură dată, după care devine inactiv.

Acest task realizează:

- încărcarea bazei de date de proces;
- calculul valorilor iniţiale pentru comenzile *L* şi *B;*
- iniţializarea semafoarelor şi indicatoarelor;
- activarea ceasului de timp real şi a taskurilor utilizator;
- informarea operatorului tehnolog în legătură cu starea curentă a procesului condus.

Referitor la încărcare *BDP,* o parte din date sînt preluate din memoria EPROM, iar restul sînt achiziţionate direct din proces.

● Taskul *REGP,* care implementează nivelul conducerii automate, se execută la intervale egale cu *perioada de eşantionare* şi este sincronizat cu semaforul *semp.* Acest task, avînd schema logică şi textul sursă prezentate în figura 2,a, realizează funcţiile de:

- achiziţie şi prelucrare primară a mărimilor din proces (rutina ACPRIM);
- calcul al comenzilor conform modelului de conducere prezentat în prima parte a lucrării (rutina MODEL);
- generare către proces a comenzilor calculate (rutina GENCOM);
- actualizare a bazei de date de proces (rutina ACTBDP)

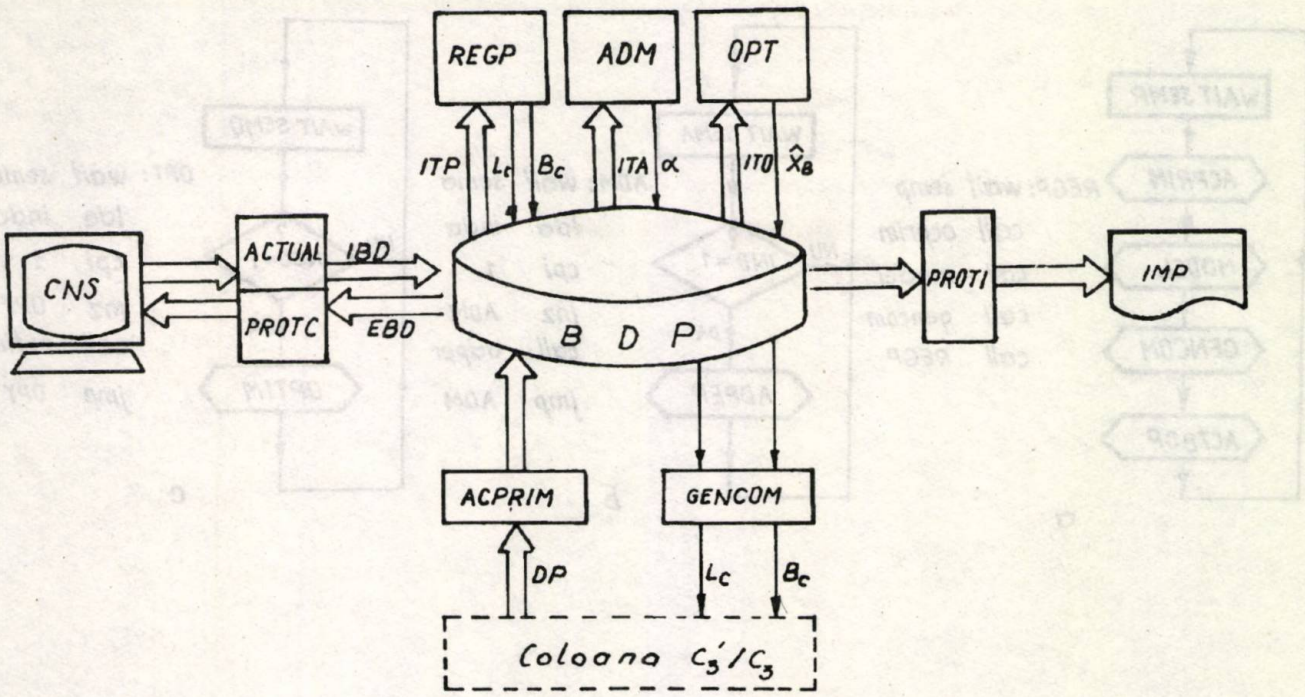


Fig. 1. Structura sistemului de programe: CNS - consolă; IMP - imprimantă

Tabelul 1

TASKURI UTILIZATOR (*U*) ŞI SISTEM (*S*) AFERENTE SPA

Nume task	Tip	Funcţie
PROCO	S	Testarea ciclică a integrării funcţionale a echipamentului
TTSRV	S	Coordonare operaţii driver consolă
LPDRV	S	Coordonare operaţii driver imprimantă
DRIVAIO	S	Coordonare operaţii driver modul achiziţie date
START	U	Iniţializare SPA
REGP	U	Calcul şi generare comenzi
ADM	U	Adaptare model conducere
OPT	U	Determinare valoare optimă X_B
PROTI	U	Protocolare la imprimantă
PROTC	U	Protocolare la consolă
CONSOP	U	Dialog operator – sistem

Tabelul 2

STRUCTURA VECTORILOR MĂRIMILOR TRANSFERATE ÎN CADRUL SPA

Simbol	Semnificaţie	Structura
ITP	Intrări în taskul REGP	$N, \alpha, F_m, a_L, a_B, \tau_L, \tau_B, x_D^s, \hat{x}_B, L_{min}, L_{max}, B_{min}, B_{max}$
ITA	Intrări în taskul ADM	BP, T_i, x_D^s, x_D^m
ITO	Intrări în taskul OPT	$F_m, N, \alpha, x_D^s, x_{min}^B, p_A, c_D, c_B$
IBD	Intrări de la consolă în BDP (actualizare)	$N, x_P, a_L, a_B, \tau_L, \tau_B, x_D^s, L_{min}, L_{max}, B_{min}, B_{max}, BP, T_i, x_B^{min}, p_A, c_D, c_B$
EBD	Ieşiri din BDP în vederea protocolării	$L_c, B_c, L_m, B_m, P_m, Q_m, x_D^m, \hat{x}_B, x_B^m, x_D^s$
DP	Date achiziţionate din proces	$L_m, B_m, P_m, Q_m, F_m, P_m, D_m, x_D^m$

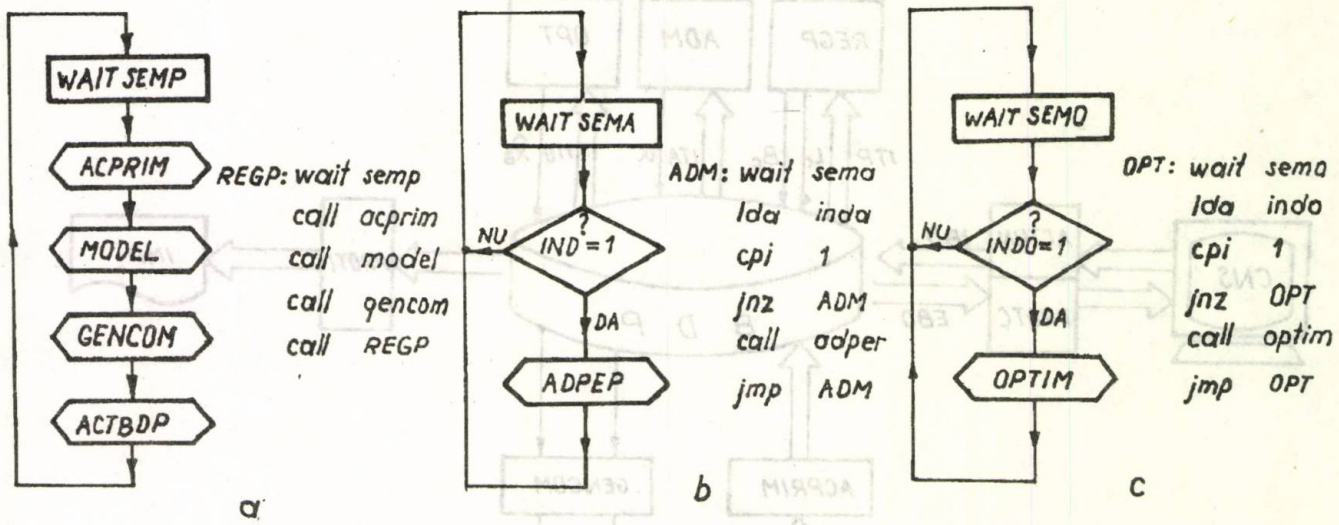


Fig. 2. Schemele logice şi textele sursă (principiale) ale unor taskuri utilizator;
a- taskul REGP; *b* - taskul ADM; *c* - taskul OPT

Mărimile de intrare aferente acestui task sînt componentele vectorilor *ITP* şi *DP* (tabelul 2), iar cele de ieşire - comenzile L_c şi B_c.

Prelucrarea primară presupune efectuarea următoarelor operaţii: filtrare, validare, exprimare în unităţi inginereşti.

Modulul de achiziţie a datelor analogice realizează conversia multiplexată a 24 parametri analogici (tensiuni 0,2...1,0V) în cuvinte numerice binare cu lungimea de 10 biţi, înscrise prin program în cîte doi octeţi consecutivi ai memoriei RAM. Factorul de conversie analog-numerică a fost ajustat astfel încît cuvintele binare să reprezinte în zecimal un număr y cuprins între 200-1000 u_{CAN} (unităţi CAN).

Filtrarea pe cale software implică înlăturarea factorilor perturbatori, ce însoţesc mărimile achiziţionate şi care nu au putut fi rejectaţi prin metode hardware. În cadrul SPA s-a optat pentru algoritmul de filtrare bazat pe elementul aperiodic de ordinul întîi, conform căruia valoarea medie $\overline{y}_t$ a unei mărimi la momentul t se obţine cu relaţia

$$\overline{y}_t = \overline{y}_{t-2} + b\left(y_{t-1} - \overline{y}_{t-2}\right) \qquad (1)$$

în care indicii t, t-1, t-2 marchează pasul curent şi respectiv anteriori, iar b este constanta filtrului.

Validarea valorilor mărimilor achiziţionate constă în compararea acestora cu limitele de funcţionare normală, urmînd ca la neîncadrare să nu se mai actualizeze comenzile şi să se avertizeze operatorul pe cale optică.

Conversia în unităţi inginereşti presupune exprimarea valorilor mărimilor achiziţionate în unităţi de măsură specifice, în vederea prelucrării ulterioare.

În cazul traductoarelor cu caracteristică statică liniară, valoarea Y a parametrului, exprimată în unităţi inginereşti se determină cu relaţia:

$$Y = \frac{\left(\overline{y}_t - 200\right) E}{800} \qquad (2)$$

unde E este domeniul de măsură al traductorului respectiv. Pentru traductoarele cu caracteristică statică pătratică, relaţia de calcul are forma:

$$Y = E\sqrt{\frac{\overline{y}_t - 200}{800}} \qquad (3)$$

unde E păstrează semnificaţia din relaţia (2).

Se observă că relaţiile (2) şi (3) asigură caracteristici liniare pentru sistemele de măsurat constituite din traductoarele respective şi echipamentul de conducere.

În cadrul aplicației ce se prezintă, la achiziția mărimilor P și x_D s-a utilizat relația (2), iar pentru toate debitele (L_m, F_m, D_m, Q_m, B_m) - relația (3). Rutina MODEL are ca obiect determinarea comenzilor L și B conform modelului de conducere prezentat în prima parte a acestei lucrări. Valorile dinamice pentru comenzi se obțin prin determinarea pe cale numerică (metoda Euler) a soluțiilor ecuațiilor diferențiale aferente secțiunii dinamice a modelului, soluții care sînt de forma (4) și (5):

$$L(t+1) = L(t) + \frac{\Delta t}{a_L} L_s\left(t - \tau_L\right) - L(t) \qquad (4)$$

$$B(t+1) = B(t) + \frac{\Delta t}{a_B} B_S\left(t - \tau_B\right) - B(t) \qquad (5)$$

în care Δt reprezintă intervalul de eșantionare.

Rezolvarea pe cale numerică a problemei timpului mort (întîrzieri pure) s-a efectuat cu ajutorul unei stive organizată pe principiul *FIFO* (*F*irst *I*nput *F*irst *O*utput). În figura 3 se prezintă o ilustrare a metodei pentru evaluarea comenzii L, situația fiind aceeași și în cazul comenzii B. După cum se observă în figura 3, tot la nivelul acestei secțiuni are loc și o testare a încadrării valorilor calculate pentru comenzi între limitele minimă și maximă.

Rutina GENCOM asigură generarea comenzilor calculate ca referințe pentru SRA - debit aferent fluxurilor L și B, întrucît calculatorul SPOT 83 lucrează în regim *set point control*.

Modulul ieșirilor analogice primește pe un octet un număr z, exprimat în zecimal în inter 50... 250 u_{CNA} (unități CNA), pe care îl convertește într-o tensiune în intervalul 0,4... 2,0 V. Pentru fiecare ieșire în parte există posibilitatea aju rii (grosiere și fine) a factorului de conversie num analogică.

Dacă semnalul analogic generat se aplică în calitate de referință externă unui SRA cu caracteristică de măsură liniară, atunci numărul z se calculează cu relația (6):

$$z = 50 + 200\frac{F}{E} \qquad (6)$$

unde F este valoarea referinței exprimate în unități inginerești, iar E domeniul de măsură al traductorului.

În situația unui SRA cu caracteristică de măsură pătratică, numărul z se determină cu relația (7), utilizată pentru comenzile L și B:

$$z = 50 + 200\left(\frac{F}{E}\right)^2 \qquad (7)$$

notațiile păstrîndu-și semnificația din relația (6).

Relațiile (6) și (7) asigură caracteristici statice liniare pentru SRA ale căror referințe sînt generate de echipamentul SPOT 83.

Rutina ACTBDP realizează actualizarea BDP atît cu ultimele valori ale parametrilor achiziționați din proces, cît și cu valorile comenzilor transmise acestuia.

● Taskul *ADM*, care este activat în taskul START și sincronizat cu semaforul *sema*, asigură adaptarea modelului de conducere.

Așa cum se observă din figura 2,b, în care se prezintă schema logică și textul sursă aferente acestui task, rolul central revine rutinei ADPER care, în principal, realizează:

- preluarea din BDP a componentelor vectorului ITA;
- determinarea noii valori α_k pentru parametrul de adaptare α;
- transmiterea acestei valori în BDP.

Calculul valorii α_k se face pe baza unui algoritm *PI*, care în formă incrementală se prezintă astfel:

$$\alpha = \alpha_k = \alpha_{k-1} + \frac{K}{BP}\left(\varepsilon_k + \varepsilon_{k-1} + \frac{T}{T_i}\varepsilon_k\right) \qquad (8)$$

unde abaterea ε se determină cu relația

$$\varepsilon = -x_D^m + x_D^s \qquad (9)$$

Valoarea constantei K din relația (8) se calculează astfel încît să se asigure pentru parametrul α valori în intervalul (1,0... 1,2) specific amestecului ce se separă, în condițiile de operare ale coloanei [3]. În expresia (8), indicii k și k-1 sînt asociați valorilor pentru pasul curent și respectiv, anterior ai parametrului α și abaterii ε. În ceea ce privește perioada de eșantionare T, mărimea acesteia este dictată, în primul rînd, de intervalul între două analize efectuate de cromatograful de proces pentru mărimea x_D^m (de ordinul a 15...20 min).

Așa cum se observă din figura 2,b, există posibilitatea dezactivării rutinei *ADPER*, ca urmare a poziționării corespunzătoare a indicatorului *inda*. Această dezactivare se recomandă în momentele în care cromatograful de proces nu este funcțional la pornirea aplicației sau în orice împrejurare, în care situația o impune.

● Taskul *OPT* implementează nivelul conducerii optimale. Acesta este activat în taskul START, lansat în execuție la intervale de o oră și sincronizat cu semaforul *semo*. În figura 2,c se prezintă schema logică și textul sursă pentru acest task.

Rutina OPTIM, a cărui execuție este condiționată de valoarea indicatorului *indo*, realizează următoarele funcții:

- preia din BDP valorile componentelor vectorului ITO;
- determină valoarea optimă $\hat{x}_B$;
- transmite această valoare în BDP.

Valoarea $\hat{x}_B$ este acea valoare a concentrației propenei în reziduu, care minimizează funcția obiectiv unimodală prezentată în prima parte a lucrării și se determină, în cadrul rutinei OPTIM, prin metoda secțiunii de aur. În situațiile în care rutina OPTIM este dezactivată (indo = 0), valoarea specificată pentru concentrația x_B se poate introduce de la consolă.

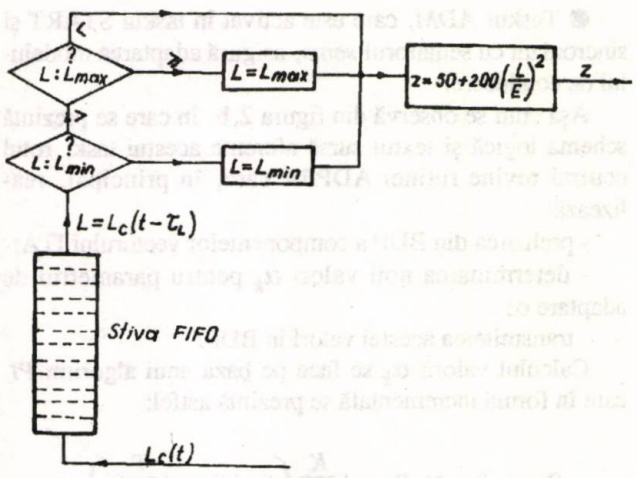


Fig. 3. Secvenţă din schema logică a rutinei GENCOM

● Taskul *CONSOP* asigură posibilitatea dialogului între operatorul tehnolog şi sistemul de conducere.

La cuplarea echipamentului şi lansarea în execuţie a SPA, operatorului îi este prezentată, pe ecranul consolei, imaginea din figura 4, care cuprinde următoarele elemente:

- data şi ora curentă;
- schema coloanei cu valorile curente pentru principalii parametri;
- asignarea tastelor pentru comenzile (funcţiile) disponibile.

În continuare se vor prezenta caracteristicile importante ale acestor funcţii.

Ca urmare a apăsării tastei *A*, se activează/dezactivează rutina ADPER, respectiv se cuplează/decuplează nivelul adaptării automate a modelului de conducere. Se menţionează că operatorul este informat, printr-un mesaj pe ecran, în legătură cu starea acestui nivel, respectiv a valorii indicatorului indo.

Situaţia este similară în cazul nivelului conducerii optimale, unde activarea/dezactivarea rutinei OPTIM se face apăsînd tasta *O*.

Funcţia de actualizare, de la consolă, a componentelor vectorului IBD din BDP (procedură ACTUAL din fig. 1), devine activă la apăsarea tastei *B*. În acest moment pe ecran apare o listă ce conţine asignarea tastelor pentru fiecare componentă a acestui vector. În cadrul procedurii de actualizare, operatorului îi sînt furnizate informaţii, ce privesc valoarea din memorie a mărimii selectate, precum şi intervalul corespunzător de validare. De menţionat că prin intermediul acestei funcţii, se poate realiza şi actualizarea datei şi orei curente.

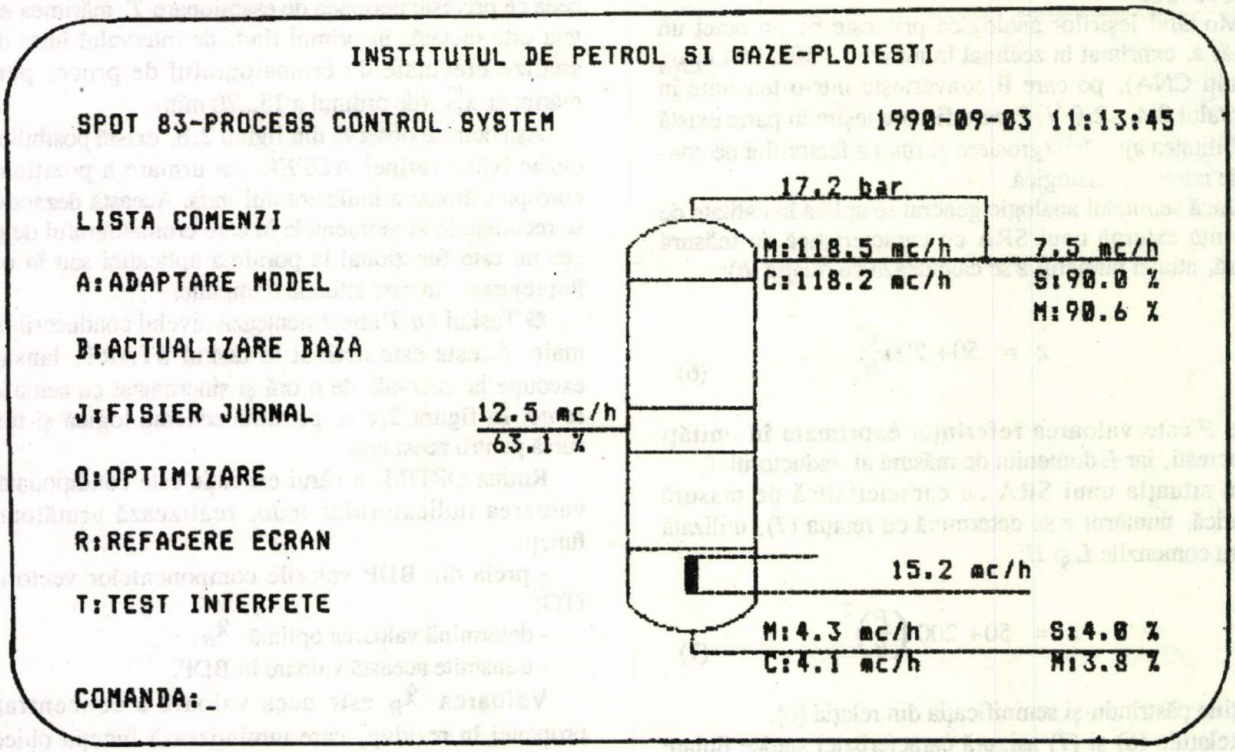


Fig. 4. Imagine de pe ecranul consolei, la dispoziţia operatorului tehnolog

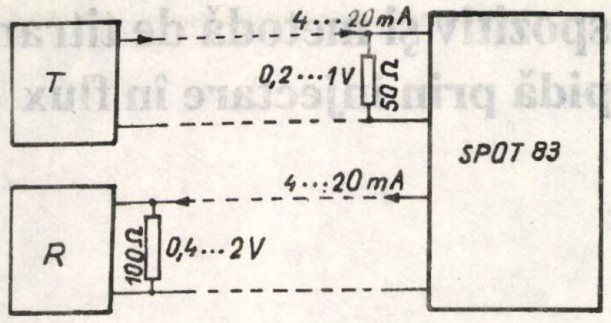


Fig. 5. Schema principială a cuplării sistemului SPOT 83 la aparatura de automatizare convenţională:
T - traductor; *R* - regulator

La apăsarea tastei *J* se tipăreşte pe ecran o listă a ultimelor 16 evenimente, legate de dialogul operator-calculator.

Tasta *R* codifică funcţia de refacere a imaginii iniţiale pe ecran. Această funcţie este utilă în situaţiile, care necesită decuplarea pentru scurt timp a consolei, fără scoaterea din funcţiune a sistemului de calcul.

În activitatea de depanare şi întreţinere a echipamentului este utilă funcţia test interfeţe (tasta *T*), care permite personalului specializat o diagnosticare rapidă a funcţionalităţii modulelor de achiziţie date şi a celor de distribuţie comenzi.

● Taskurile *PROTI* şi *PROTC* asigură protocolarea pe ecran (în cadrul schemei sinoptice din figura 4), respectiv la imprimantă a valorilor componentelor vectorului EBD. Protocolarea pe ecran se efectuează la intervale egale cu cel de eşantionare, iar la imprimantă din oră în oră.

Conectarea calculatorului la proces

Aceasta s-a realizat astfel încît la scoaterea din funcţiune, accidentală sau voită, a echipamentului de conducere să nu afecteze în nici un fel siguranţa în funcţionare a instalaţiei. O altă cerinţă de care s-a ţinut seama a fost aceea de rejectare corespunzătoare a perturbaţiilor, ce însoţesc semnalele utile.

În figura 5 se prezintă soluţia de cuplare a echipamentului de conducere la automatizarea convenţională a coloanei. Avînd în vedere că traductoarele (pentru mărimile achiziţionale) şi sistemul SPOT 83 (pentru comenzi) sînt generatoare de curent, iar receptorii acceptă tensiuni, adaptarea s-a făcut prin intermediul unor rezistoare conectate în imediata vecinătate a receptorului. S-a optat pentru această soluţie întrucît bucla de curent este mai puţin sensibilă la perturbaţii.

Alte măsuri, care au asigurat imunitatea căilor de transmitere a semnalelor la zgomote, au fost; torsadarea şi ecranarea cablurilor purtătoare de semnal, stabilirea pentru acestea a unui traseu separat în raport cu cele de alimentare cu energie şi împămîntarea într-un punct unic.

Concluzii

Sistemul de conducere implementat a furnizat rezultate corespunzătoare în ceea ce priveşte *fiabilitatea, precizia* şi *eficienţa economică.*

Din punctul de vedere al fiabilităţii, echipamentul nu a ridicat probleme deosebite, dovedindu-se adecvat utilizării sale în structura ierarhică prezentată în partea întîi a lucrării. Funcţionarea sigură a sistemului SPOT 83 a avut consecinţe benefice în ceea ce priveşte încrederea personalului de operare în acesta şi implicit acceptarea noii maniere de conducere a procesului.

Precizia se datoreşte atît modului de realizare a interfeţelor calculatorului cu procesul cît şi disponibilităţilor bibliotecii aritmetice. Rezultatele obţinute au indicat o aliniere a preciziei sistemului de conducere la cea a automatizării de bază.

Implementarea industrială prezentată a condus la efectele economice expuse în prima parte a lucrării de faţă. Evaluările, la nivelul costurilor şi preţurilor anului 1990, pe fondul efectelor economice indicate, estimează realizarea amortizării investiţiei necesare implementării sistemului automat în circa 1,5 ani.

Notaţii

a - constantă de timp;
B - debitul produsului de bază (reziduu);
BP - banda de proporţionalitate;
c - cost;
D - debitul produsului de vîrf (distilat);
F - debitul alimentării;
L - debitul refluxului;
N - numărul de talere (echilibre) teoretice;
P - presiune;
PI - proporţional integrator;
p - preţ;
Q - debit agent termic;
SRA - sistem de reglare automată;
x - concentraţie;
α - volatilitate relativă;
τ - timp mort.

Indici inferiori

A - agent termic;
B - bază;
C - calculat;
D - distilat;
i - integrare;
m - măsurat.

Indici superiori

m - măsurat;
s - specificat.

Bibliografie

1. DAVIDOVICIU, A. şi BÂRBAT, B., Limbaje de programare pentru sisteme în timp real, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986
2. SĂMPĂLEANU, M., Circuite pentru conversia datelor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980
3. STRĂTULĂ, C., Fracţionarea, principii şi metode de calcul, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986
4. x x x SPOT 83, Manualul programatorului
5. x x x SPOT 83, Manual utilizare, biblioteca aritmetică
6. x x x SPOT 83, Manual utilizare, depanator

Intrat în redacţie: 31.X.1990

ANDREI F. DĂNEŢ

Dispozitiv şi metodă de titrare rapidă prin injectare în flux

CZ : 545-1.38

This paper is presenting a device used in acid-basic titrations by flow-injection. The detection is performed photometrically, at 620 nm. As compared to the classical device, where the sample controlled dispersion in the reactive flow is done in a mixing chamber, provided with an agitator in case of the device produced by the author, the dispersion takes place in a tube having a diameter considerably higher than the one of the tube where the reactive flow is circulating. A comparison between the experimental data got with this device and the literature is made and the range of the ratio between the injected sample and the mixing chamber volumes is established, so that the dependence between the recorded signal width and the logarithm of the dosed substance should be a lineary one.

În general titrările sînt considerate metode de analiză mai puţin rapide şi sensibile, dar totuşi mai precise decît metodele directe de analiză, deoarece măsurarea volumului, sau a debitului unui flux de reactiv poate fi efectuată mai precis decît măsurarea absorbanţei unei soluţii colorate. În plus, echipamentul necesar efectuării unor titrări (cu excepţia celor automatizate) este de obicei mai ieftin, deoarece indicarea punctului de echivalenţă nu necesită folosirea unui detector foarte precis.

Titrările sînt metode de analiză destul de laborioase şi, în general, se caută înlocuirea lor cu metode directe de analiză. Sînt însă cazuri cînd acestea din urmă nu dau rezultate satisfăcătoare, cum ar fi la dozarea acizilor şi bazelor tari şi slabe, a apei prin metoda Karl Fischer etc. şi din acest motiv în practica analitică nu se pune problema renunţării la metodele titrimetrice de analiză, ci cea a reducerii efortului necesar la efectuarea lor, prin automatizarea determinărilor.

Automatizarea metodelor titrimetrice de analiză a făcut progrese enorme în ultimele trei decenii. Totuşi în cazul majorităţii titratoarelor automate operaţia de titrare se efectuează după principiul clasic.Aceasta impune folosirea unei aparaturi destul de complicate şi scumpe,care este necesară introducerii probei, golirii şi spălării vasului în care se face titrarea, a reumplerii cu soluţie a sistemului de debitare a titrantului şi a efectuării operaţiei de titrare propriu- zise. Acest mod de operare discontinuu face ca dozarea să nu fie atît de rapidă. O mare parte din dezavantajcle titratoarelor automate, cu care se operează în prezent, este eliminată efectuînd titrarea pe baza principiului analizei prin injectare în flux (abreviat FIA).

Analiza prin injectare în flux a fost introdusă în anul 1975 de către Ruzicka şi Hansen [1] şi simultan de Stewart şi colaboratorii săi [2] şi a cunoscut o rapidă dezvoltare permiţînd automatizarea a numeroase metode de analiză, inclusiv a metodelor titrimetrice [3 -12].

Metoda FIA se bazează pe dispersia controlată a unei probe ce este injectată într-un flux de reactiv. Dispersia probei se datoreşte fenomenelor, ce au loc la curgerea reactivului şi probei prin tuburi cu diametru mic. Variaţia profilului de concentraţie al probei injectate sau al produşilor rezultaţi în urma unei reacţii chimice este măsurată continuu, într-un anumit punct bine definit, plasat după dispozitivul de injectare. Singura cerinţă ce se impune este ca reacţia de dozare să fie suficient de rapidă astfel ca în 1- 2 min să se poată înregistra un semnal analitic. Toate sistemele de detecţie analitică prevăzute cu o celulă în flux pot fi interfaţate cu un sistem FIA.

În cazul titrărilor FIA se realizează o dispersie mare a probei injectate în fluxul de reactiv, folosindu-se de obicei în acest scop o cameră de amestecare. Prezenţa unei camere de amestecare (prevăzută cu un agitator) nu este însă absolut necesară într-un sistem de titrare FIA, rolul ei putînd fi îndeplinit de un tub cu dimensiuni adecvate,

Dr. chim. ANDREI F. DĂNEŢ, Universitatea – Bucureşti, Facultatea de Chimie

în care se realizează o dispersie mare şi controlată a probei în fluxul de reactiv.

În continuare este prezentat un dispozitiv de analiză prin injectare în flux, fără cameră de amestecare, prevăzută cu agitator, precum şi rezultatele obţinute cu acesta la efectuarea unor titrări acido- bazice.

Partea experimentală

Reactivi şi aparate

- Soluţii titrate de hidroxid de potasiu de diferite concentraţii, cuprinse în domeniul 10^{-2} - 10^{-3} M. Toate aceste soluţii conţin 0,0008% albastru de bromtimol, ce serveşte ca indicator acido- bazic.

- Soluţii de acid clorhidric de diferite concentraţii cuprinse în domeniul 10^{-3} - 10^{-1} M.

Dispozitivul de analiză prin injectare în flux, a cărui schemă este prezentată în figura 1, se compune din: pompă peristaltică, dispozitiv de injectare, tubul în care are loc dispersia controlată a probei în fluxul de reactiv şi celula spectrofotometrică în flux.

Toate tuburile, prin care se fac conexiunile între diferitele părţi ale dispozitivului de analiză prin injectare în flux, sînt din PVC şi au diametrul interior de 1mm. Tubul, în care are loc dispersia controlată a probei, are diametrul interior de 2 mm. S-a lucrat la două lungimi ale acestuia, care corespund la un volum de 600 µl şi 1 800 µl. Celula în flux are lungimea de 10 mm şi diametrul de 1,5 mm (volumul de 18 µl). Celula în flux a fost adaptată la spectrofotometrul Specord UV VIS Carl Zeiss Jena. Determinările s-au făcut la 620 nm. Schema valvei de injectare şi modul ei de funcţionare sînt prezentate în lucrarea [14].

Rezultate şi discuţii

Conform schemei prezentate în figura 1, pompa peristaltică permite obţinerea unor fluxuri cu debite constante de soluţie de hidroxid de potasiu (titrantul) şi de acid clorhidric (substanţa titrată). Cu ajutorul dispozitivului de injectare se pot introduce volume bine definite din soluţia de acid clorhidric de diferite concentraţii, în fluxul de bază. Proba injectată în fluxul transportor suferă o dispersie controlată în acesta, dispersie care este funcţie de mai mulţi factori dintre care se menţionează: lungimea tubului, raza acestuia şi debitul fluxului transportor. Dacă dispozitivul de titrare prin metoda injectării în flux este prevăzut cu o cameră de amestecare cu agitator, aşa cum este descris în lucrarea [13], atunci lăţimea semnalului

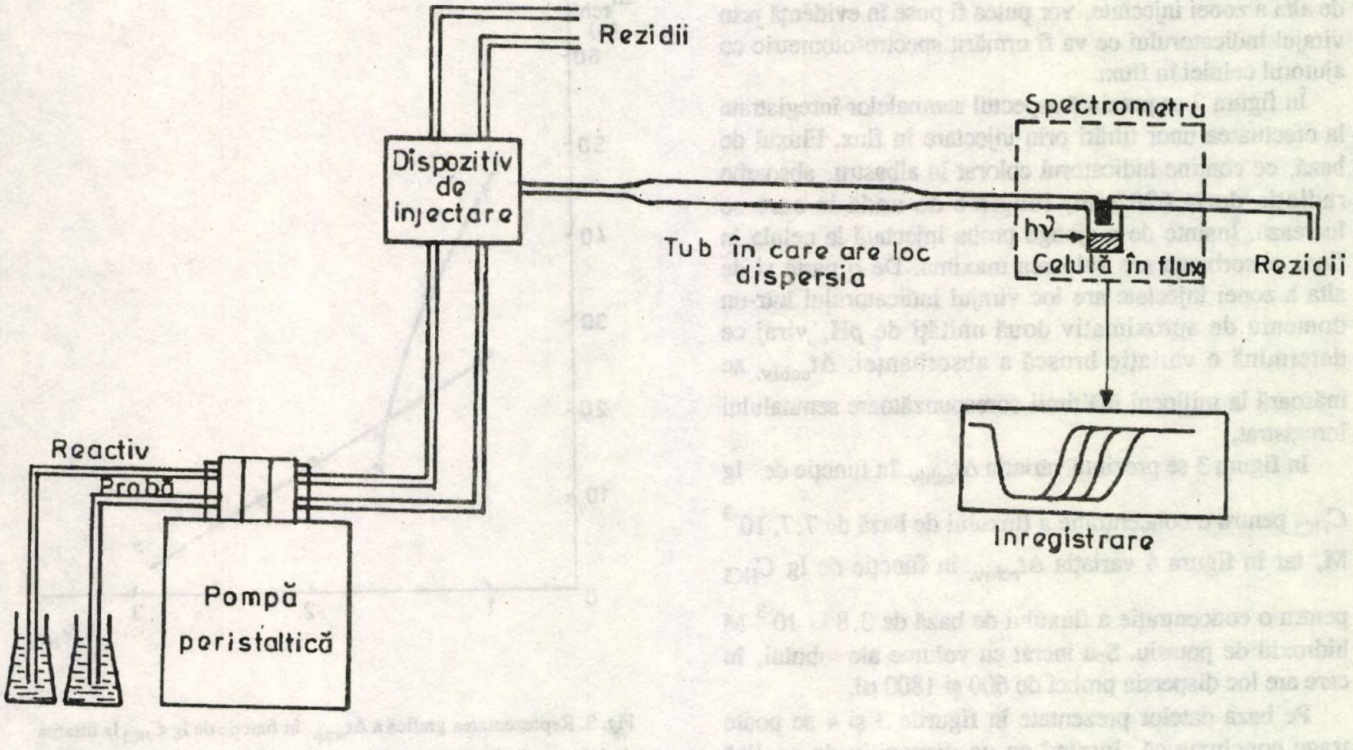


Fig. 1. Schema dispozitivului folosit pentru titrarea prin injectare în flux.

înregistrat, exprimată în unităţi de timp, $\Delta t_{echiv.}$ este corelată liniar cu logaritmul concentraţiei substanţei dozate conform relaţiei [11]:

$$\Delta t_{echiv} = \left(V_m / Q\right) \cdot \ln 10 \cdot \lg\left(C_a^0 / C_t^0 n\right) + \\ + \left(V_m / Q\right) \cdot \ln 10 \cdot \lg\left(V_s / V_m\right) \quad (1)$$

sau

$$\Delta t_{echiv} = k_1 \cdot \lg C_a^0 + k_2 \quad (2)$$

unde: V_s este volumul probei de analizat; C_t^0 - concentraţia fluxului de reactiv; Q - debitul acestuia; V_m - volumul camerei de amestecare; C_a^0 - concentraţia substanţei dozate; n - raportul molar al componenţilor ce reacţionează; valorile k_1 şi k_2 sînt constantele experimentale ale sistemului FIA utilizat.

Injectarea unei probe de acid în fluxul de bază determină un viraj al indicatorului de la albastru (în mediu bazic), la galben (în mediu acid). În partea de mijloc a zonei injectate, culoarea indicatorului va fi galbenă. De o parte şi de alta a zonei injectate va fi cîte o porţiune de lichid, pentru care concentraţia de acid corespunde exact concentraţiei de bază, deci *p*H-ul va fi neutru, iar mai departe *p*H-ul soluţiei va creşte accentuat datorită mediului bazic. Cele două puncte de echivalenţă, de o parte şi de alta a zonei injectate, vor putea fi puse în evidenţă prin virajul indicatorului ce va fi urmărit spectrofotometric cu ajutorul celulei în flux.

În figura 2 se prezintă aspectul semnalelor înregistrate la efectuarea unor titrări prin injectare în flux. Fluxul de bază, ce conţine indicatorul colorat în albastru, absoarbe radiaţia de la 620 mm, lungime de undă la care se lucrează. Înainte de a ajunge proba injectată la celula în flux, absorbanţa are valoarea maximă. De o parte şi de alta a zonei injectate are loc virajul indicatorului într-un domeniu de aproximativ două unităţi de *p*H, viraj ce determină o variaţie bruscă a absorbanţei. $\Delta t_{echiv.}$ se măsoară la mijlocul înălţimii corespunzătoare semnalului înregistrat.

În figura 3 se prezintă variaţia $\Delta t_{echiv.}$ în funcţie de lg C_{HCl} pentru o concentraţie a fluxului de bază de $7{,}7 \cdot 10^{-3}$ M, iar în figura 4 variaţia $\Delta t_{echiv.}$ în funcţie de lg C_{HCl} pentru o concentraţie a fluxului de bază de $3{,}85 \cdot 10^{-3}$ M hidroxid de potasiu. S-a lucrat cu volume ale tubului, în care are loc dispersia probei de 600 şi 1800 µl.

Pe baza datelor prezentate în figurile 3 şi 4 se poate trage concluzia că, lucrînd cu un dispozitiv de analiză prin injectare în flux fără cameră de amestecare prevăzută

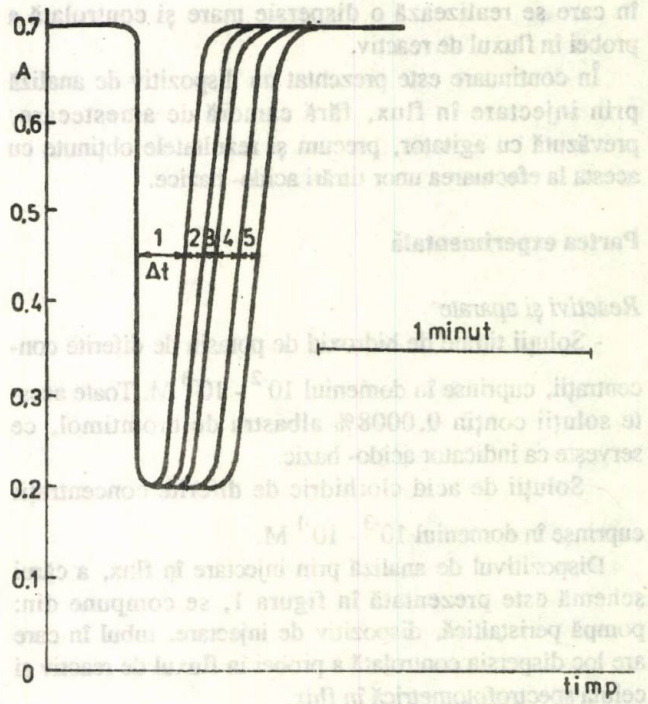


Fig. 2. Aspectul curbelor trasate la efectuarea unor titrări prin injectare în flux. S-a utilizat un flux de hidroxid de potasiu cu concentraţia de $7{,}7 \cdot 10^{-3}$ M. Debitul 2,4 ml/ min; $V_m = 600$ µl; $V_s = 300$ µl. Curbele corespund unor soluţii injectate de acid clorhidric de concentraţiile: *1* – $5 \cdot 10^{-3}$ M; *2* – 10^{-2} M; *3* – $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ M; *4* – $5 \cdot 10^{-2}$ M şi *5* – 10^{-1} M

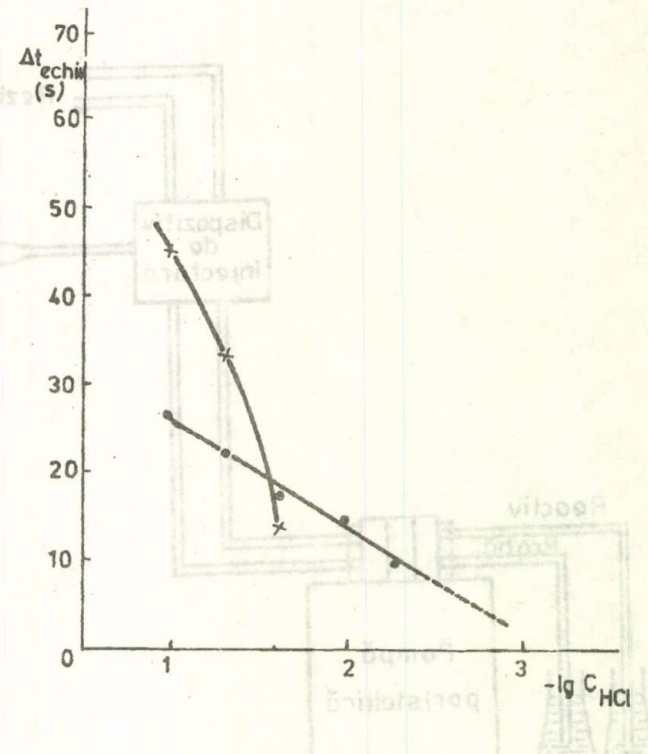


Fig. 3. Reprezentarea grafică a $\Delta t_{echiv.}$ în funcţie de lg C_{HCl} la titrarea prin injectare în flux în condiţiile în care se utilizează un flux de bază cu concentraţia de $7{,}70 \cdot 10^{-3}$ M KOH. Tubul în care are loc dispersia are volumul de 600 µl (●) şi respectiv 1800 µl (×). Debitul 2,4 ml/min

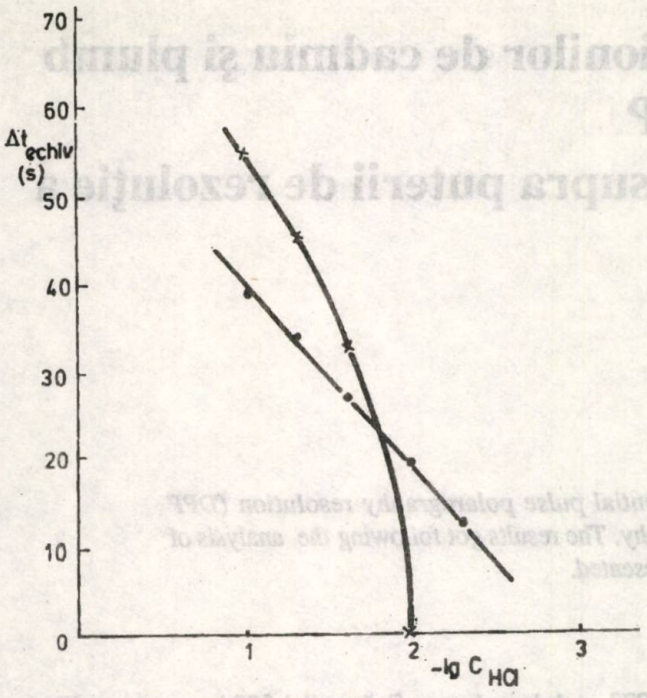


Fig. 4. Reprezentarea grafică a $\Delta t_{echiv.}$ în funcţie de lg C_{HCl} la titrarea prin injectare în flux, în condiţiile în care se utilizează un flux de bază de concentraţia $3,85 \cdot 10^{-3}$ M KOH. Tubul în care are loc dispersia are volumul de 600 µl (●) şi respectiv 1800 µl (×). Debitul 2,4 ml/ min

cu agitator, este necesar un anumit raport între volumul probei injectate şi volumul camerei de amestecare, pentru a se obţine o dependenţă liniară între lăţimea semnalului înregistrat şi logaritmul concentraţiei substanţei titrate. R a m s i n g şi colaboratorii [12], pe baza unui studiu al metodei de titrare prin injectare în flux, indică valoarea optimă a raportului $V_s / V_m \cong 2$.

Rezultatele experimentale obţinute cu ajutorul dispozitivului realizat arată că valorile raporturilor V_s / V_m pentru care se obţine o dependenţă liniară între $\Delta t_{echiv.}$ şi lg din concentraţia substanţei dozate, sînt într-un domeniu mai larg, ceea ce uşurează alegerea parametrilor experimentali la efectuarea unei titrări. Pe măsură ce scade valoarea raportului V_s / V_m dependenţa liniară menţionată va fi pe domenii din ce în ce mai înguste. Creşterea volumului camerei de amestecare, deşi determină o lăţire apreciabilă a semnalului înregistrat la valori mari ale concentraţiei dozate, nu determină o mărire a sensibilităţii determinărilor (după cum se vede din fig. 3 şi 4). Lucrîndu-se cu un volum al camerei de amestecare de 600 µl limita de detecţie este de $2,9 \cdot 10^{-3}$ M HCl şi de $7,5 \cdot 10^{-4}$ M la folosirea drept titrant a unor soluţii de $3,85 \cdot 10^{-3}$ M şi respectiv $7,70 \cdot 10^{-4}$ M KOH. Limita de detecţie a fost calculată extrapolînd dreapta de calibrare la valoarea 0 a $\Delta t_{echiv.}$.

Concluzii

Dispozitivul de titrare prin injectare în flux realizat constituie o variantă simplificată a unui dispozitiv construit anterior [13]. În cazul noului dispozitiv camera de amestecare prevăzută cu agitator a fost înlocuită cu un tub cu diametrul mai mare, în care are loc dispersia controlată a probei în fluxul de reactiv. Pentru a se obţine o dependenţă liniară între lăţimea semnalului măsurat (în unităţi de timp) $\Delta t_{echiv.}$ şi logaritmul concentraţiei substanţei dozate este necesar ca raportul între volumul probei injectate şi volumul tubului în care are loc dispersia să fie cuprins între 2 şi 1/2. Simplificarea făcută măreşte viteza de efectuare a determinărilor şi fiabilitatea dispozitivului de analiză prin injectare în flux (se elimină folosirea agitatorului în camera de amestecare). Toate celelalte avantaje ale metodei de analiză prin injectare în flux se păstrează în cazul dispozitivului realizat.

Bibliografie

1. RUZICKA, J., şi HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, **78**, 1975, p. 145.
2. STEWART, K. K., BEECHER, G. R. şi HARE, P. E., Anal. Biochem., **70**, 1976, p. 167.
3. KOUPPARIS, M. A. şi ANAGNASTOPOULOU, P., Talanta, 32, 1985, p. 411.
4. RHE, J. S. şi DASGUPTA, P. K., Mikrochimica Acta, 1985, III, p. 107.
5. Idem, ibidem, 1985, III, p. 49.
6. GEORGIOU, C. A. şi KOUPPARIS, M. A., Analyst, **113**, 1988, p. 755.
7. WOODS, B. A., RUZICKA, J. şi CHRISTIAN, G. D., Anal. Chem., **59**, 1987, p. 2767.
8. ANAGNOSTOPOULOU, P. şi KOUPPARIS, M. A., J. Pharm. Sci., **74**, 1985, p. 886.
9. RUZICKA, J., HANSEN, E. H. şi MOSBAEK, H., Anal. Chim. Acta, **92**, 1977, p. 235.
10. ALEGRET, S., ALONSO, J., BARTROLI, J., GARCIA-RAURICH, J. şi MARTINEZ- FABREGAS, E., J. Pharm. & Biomed. Analysis, 6, 1988, p. 749.
11. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., " Flow Injection Analysis", Wiley, 1981, p. 94.
12. RAMSING, A. U., RUZICKA, K. şi HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, **129**, 1981, p. 1.
13. DĂNEŢ, A. F. şi GURGUŢĂ, A., Rev. Chim., (Bucureşti), 40, 1989, p. 532.
14. DĂNEŢ, A. F. şi MIRCEA, V., Rev. Chim., (Bucureşti), 41, 1990, p. 361.

Intrat în redacţie: 18.VII.1990

TEODORU ŞTEFAN

Analiza ionilor de cadmiu şi plumb prin DPP
Studiu asupra puterii de rezoluţie a metodei

CZ : 545.1.33 : 546.81

This paper is presenting a study on the differential pulse polarography resolution (DPP power), as compared with the classical polarography. The results got following the analysis of cadmium and leadions containing solutions are presented.

Polarografia, lansată după deceniul al doilea al acestui secol [1,2], a constituit una dintre cele mai ingenioase metode de analiză a speciilor electroactive din soluţii. De-a lungul timpului din polarografia clasică elaborată de Heyrovscy au derivat o serie de tehnici plarografice de analiză, care prin performanţele ce le realizează depăşesc cu mult imaginaţia promotorilor acestei metode.

Un salt calitativ marcant la trecerea de la polarografia clasică la tehnicile polarografice moderne a fost realizat de polarografia diferenţială cu impulsuri (diferential pulse polarography - DPP), caracterizată printr-o sensibilitate şi o putere de rezoluţie sensibil mai mari [3-5].

Prezenta lucrare îşi propune realizarea unui studiu comparativ între polarografia clasică şi DPP, care să vizeze în primul rînd puterea de rezoluţie a celor două metode, alături de alte aspecte, care să evidenţieze saltul calitativ deosebit marcat de apariţia DPP.

Aparatura şi modul de lucru

Pentru realizarea obiectivelor propuse de acest studiu experimental au fost efectuate analize ale ionilor de cadmiu şi plumb prin DPP, rezultatele obţinute fiind comparate cu rezultate analoage obţinute prin polarografia clasică.

Determinările experimentale au fost realizate pe un sistem electrochimic de analiză EF&G Princeton Applied Research, format dintr-un potenţiostat/galvanostat model 273, celula polarografică model 303A, computer IBM PS/2, plotter digital model RE0093 şi software pentru analize electrochimice model 270. S-au utilizat soluţii etalon MERCK, ce conţin ioni de cadmiu şi plumb, iar ca electrolit suport s-a folosit o soluţie de citrat de amoniu 0,2 M ($pH = 3$) [6].

Prezentarea şi interpretarea rezultatelor experimentale

În realizarea acestei lucrări s-a avut în vedere că polarografia clasică nu poate realiza determinarea a două specii ionice prezente în aceeaşi soluţie, dacă potenţialele lor de semiundă nu sînt situate la o diferenţă mai mare de 200 mV unul de altul. Acest aspect este legat de faptul că polarogramele obţinute la analiza unor astfel de specii ionice (ionii de cadmiu şi plumb), nu pot evidenţia corect punctele de inflexiune caracteristice acestora (fig. 1).

În opoziţie cu această situaţie DPP, care prezintă o bună putere de rezoluţie, permite determinarea simultană a două specii ionice cu potenţiale de semiundă situate la o diferenţă de pînă la 30 mV unul de altul [7,8]. Pentru situaţii în care potenţialele de semiundă ale speciilor ionice analizate sînt situate la o diferenţă mai mică de 30 mV unul de altul (situaţia ionilor de cadmiu şi plumb), DPP păstrează o bună putere de rezoluţie, care este însă dependentă de raportul concentraţiilor celor două specii ionice analizate.

Ţinînd cont de scopul acestei lucrări, determinările experimentale s-au împărţit în două grupe. Prima grupă de determinări experimentale vizează analiza unor soluţii apoase, ce conţin în concentraţii egale şi descrescătoare ioni de cadmiu şi plumb. Curbele curent - potenţial

Ing. TEODORU ŞTEFAN, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

obținute prin DPP la analiza acestor soluții sînt prezentate în figura 2.

Aceste curbe evidențiază că DPP are o bună putere de rezoluție, chiar și la concentrații foarte scăzute ale speciilor ionice analizate (10^{-8} M), dacă raportul acestora este unitar.

Cea de-a doua grupă de determinări experimentale cuprinde analize, prin DPP, a unor soluții ce conțin ioni de cadmiu și plumb aflați în concentrații mult diferite. În situația în care una dintre cele două specii analizate se află în concentrație mult mai mare decît cealaltă, puterea de rezoluție a DPP este dependentă de raportul acestora, aspect sensibil ilustrat de undele polarografice obținute la analiza acestor soluții (fig. 3,4).

Se poate constata cu ușurință că odată cu creșterea raportului dintre concentrația ionilor de cadmiu și cea a ionilor de plumb, atît la concentrații "mari", de ordinul 10^{-4} - 10^{-6} M (fig. 3), cît și la concentrații "mici", de

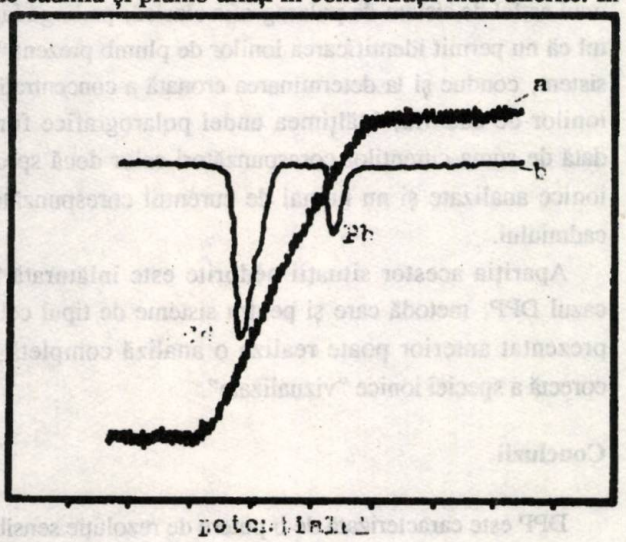


Fig. 1 - Alura de principiu a curbelor curent - potențial obținute la analiza unor soluții ce conțin ioni de cadmiu și plumb: *a*) prin polarografie clasică; *b*) prin DPP

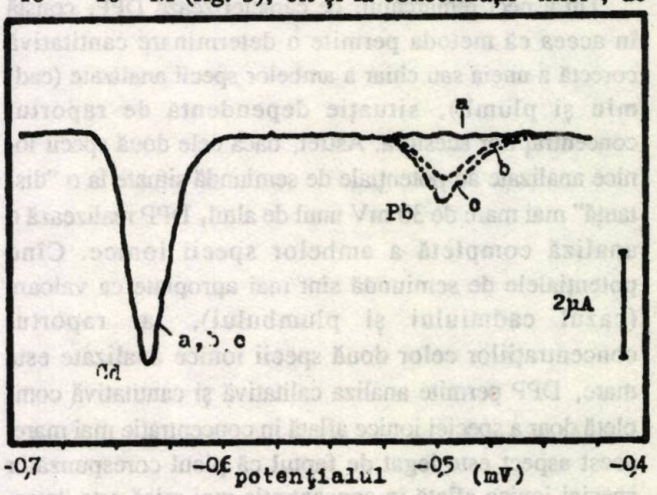


Fig. 3 - Polarograma obținută prin DPP la analiza unor soluții ce conțin ioni de cadmiu și plumb: *a*) 10^{-4} M Cd^{2+} și $5 \cdot 10^{-6}$ M Pb^{2+}; *b*) 10^{-4} M Cd^{2+} și $7 \cdot 10^{-6}$ M Pb^{2+}; *c*) 10^{-4} M Cd^{2+} și 10^{-5} M Pb^{2+}

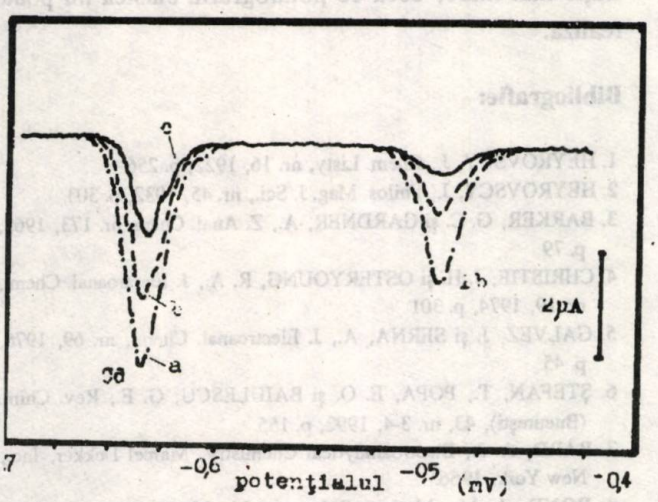


Fig. 2 - Polarograma obținută prin DPP la analiza unor soluții ce conțin ioni de cadmiu și plumb în concentrații egale: *a*)10^{-6} M; *b*) 10^{-7} M; *c*) 10^{-8} M

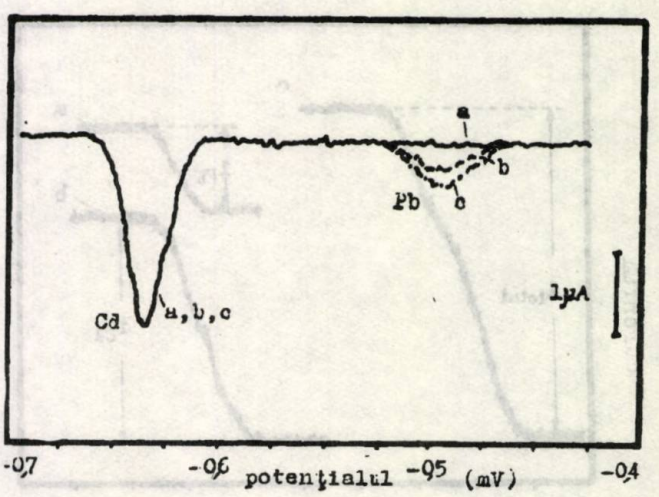


Fig. 4 - Polarograma obținută prin DPP la analiza unor soluții ce conțin ioni de cadmiu și plumb: *a*) 10^{-6} M Cd^{2+} și $5 \cdot 10^{-8}$ M Pb^{2+}; *b*) 10^{-6} M Cd^{2+} și $7 \cdot 10^{-8}$ M Pb^{2+}; *c*) 10^{-6} M Cd^{2+} și 10^{-7} M Pb^{2+}

ordinul 10^{-6} - 10^{-8} M (fig. 4), picul caracteristic plumbului este "mascat" de cel al cadmiului. La raporturi ale celor două concentraţii situate peste 20 nici DPP nu mai asigură o analiză completă a acestor sisteme. Trebuie remarcat în acest sens că, deşi mult superioară polarografiei clasice, DPP în situaţii similare cazului prezentat anterior este limitată în ceea ce priveşte puterea de rezoluţie de raportul concentraţiilor speciilor ionice analizate, raport ce depinde de natura acestora.

Un aspect remarcabil, ce caracterizează DPP, constă în aceea că metoda permite o determinare cantitativă corectă a uneia sau chiar a ambelor specii analizate (cadmiu şi plumb), situaţie dependentă de raportul concentraţiilor acestora. Astfel, dacă cele două specii ionice analizate au potenţiale de semiundă situate la o "distanţă" mai mare de 30 mV unul de altul, DPP realizează o analiză completă a ambelor specii ionice. Cînd potenţialele de semiundă sînt mai apropiate ca valoare (cazul cadmiului şi plumbului), iar raportul concentraţiilor celor două specii ionice analizate este mare, DPP permite analiza calitativă şi cantitativă completă doar a speciei ionice aflată în concentraţie mai mare; acest aspect este legat de faptul că picul corespunzător speciei ionice aflată în concentraţie mai mică este "mascat" de prezenţa în concentraţie mult mai mare a celeilalte specii ionice, aspect prezentat anterior.

În comparaţie cu cele două situaţii prezentate, polarografia clasică este mult inferioară DPP atît ca putere de rezoluţie cît şi ca sensibilitate, iar în situaţii de tipul celor relatate de undele polarografice prezentate în figurile 3 şi 4, furnizează chiar informaţii cantitative eronate. Acest aspect este sensibil ilustrat prin intermediul figurii 5, care arată că unda polarografică nu "sesizează" prezenţa plumbului aflat în concentraţie mică comparativ cu cadmiul, şi, în plus, oferă informaţii cantitative eroante, la curentul corespunzător cadmiului adăugîndu-se şi cel al plumbului. Cu alte cuvinte rezultatele oferite la analiza unui astfel de sistem de polarografia clasică, pe lîngă faptul că nu permit identificarea ionilor de plumb prezenţi în sistem, conduc şi la determinarea eronată a concentraţiei ionilor de cadmiu, înălţimea undei polarografice fiind dată de suma curenţilor corespunzători celor două specii ionice analizate şi nu numai de curentul corespunzător cadmiului.

Apariţia acestor situaţii nedorite este înlăturată în cazul DPP, metodă care şi pentru sisteme de tipul celui prezentat anterior poate realiza o analiză completă şi corectă a speciei ionice "vizualizate".

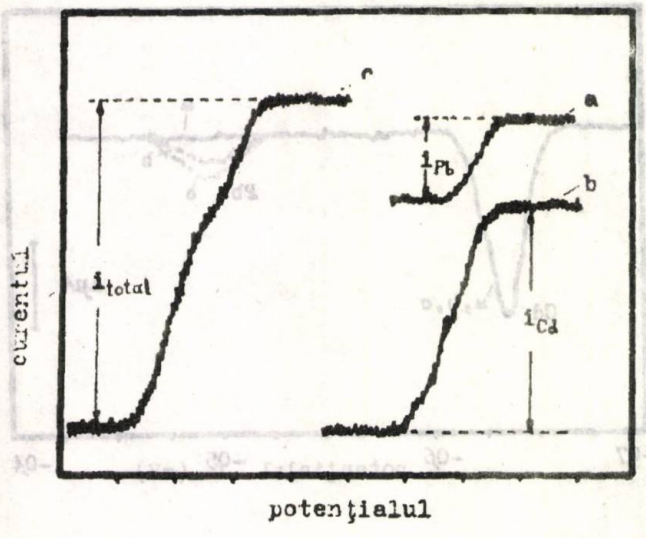


Fig. 5 - Alura de principiu a curbelor curent - potenţial obţinute prin polarografie clasică la analiza unei soluţii ce conţine ioni de plumb (*a*), a unei soluţii ce conţine ioni de cadmiu (*b*) şi a unei soluţii ce conţine ioni de cadmiu şi plumb (*c*).

Concluzii

DPP este caracterizată de o putere de rezoluţie sensibil superioară polarografiei clasice. Cu toate că puterea de rezoluţie a acestei metode, pentru sisteme de tipul celui analizat, este dependentă de raportul concentraţiilor speciilor electroactive analizate, DPP permite o corectă determinare cantitativă a speciei ionice aflată în concentraţie mai mare, ceea ce polarografia clasică nu poate realiza.

Bibliografie:

1. HEYROVSCY, J., Chem. Listy, nr. 16, 1922, p. 256
2. HEYROVSCY, J., Philos. Mag. J. Sci., nr. 45, 1932, p. 303
3. BARKER, G. C. şi GARDNER, A., Z. Anal. Chem. nr. 173, 1968, p. 79
4. CHRISTIE, J. H. şi OSTERYOUNG, R. A., J. Electroanal. Chem., nr. 19, 1974, p. 301
5. GALVEZ, J. şi SERNA, A., J. Electroanal. Chem., nr. 69, 1976, p. 45
6. ŞTEFAN, T., POPA, E. O. şi BAIULESCU, G. E., Rev. Chim. (Bucureşti), **43**, nr. 3-4, 1992, p. 155
7. BARD, A. J., Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 1966.
8. BOND, A. M., Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 1980.

Intrat în redacţie: 29.VII.1991

VALRERICĂ DUMITRESCU
CONSTANŢA CAZACU
NINA DUMITRESCU

Studiul spectrometric pentru determinarea mercurului din soluţii apoase şi precipitate cu conţinut mare de fier

CZ : 543.442.5 : 546.49

There were studied the conditions of spectrophotometric determination of small concentrations of mercury (0.1-20 μg/ml) in the presence of high amounts of iron. Mercury was determined using an extractive spectrophotometric method with dithizone by extraction of the complex formed in chloroform.

Metodele spectrometrice de analiză sînt folosite la determinarea cantităţilor mici de mercur, din diverse produse, datorită avantajelor pe care le au în raport cu metodele gravimetrice şi volumetrice: sensibilitate şi în unele cazuri şi selectivitate.

În cadrul metodelor spectrofotometrice, la determinarea mercurului sînt folosite metodele spectrofotometrice şi spectrometria de absorbţie atomică.

Determinarea spectrometrică a mercurului se efectuează de obicei pentru starea de valenţă doi. Dintre reactivii utilizaţi pentru determinarea spectrofotometrică a mercurului se menţionează ditizona [1], 4,4'-bis (dimetilamino) - tiobenzofenona [2], 5-(4-dimetilaminobenziliden)-rodamina [3], 1,5-difenilcarbazona [4], 4-metoxi-2-(2-tiazolilozo)-fenoxil [5,6], piridilazonaftolul [7].

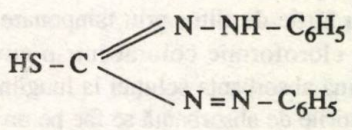
Prin absorbţie atomică mercurul se determină folosind absorbţia radiaţiei cu lungimea de undă de 253,7 nm, de către vaporii de mercur [8,9]. În acest scop, mercurul este redus la mercur metalic cu un reducător şi apoi antrenat cu aer într-un sistem închis. Vaporii de mercur trec printr-o celulă poziţionată, de-a lungul radiaţiei ce provine de la o lampă cu catod cavitar a unui spectrometru de absorbţie atomică.

În această lucrare sînt studiate condiţiile optime de determinare spectrofotometrică a mercurului din soluţii apoase şi precipitate, folosind ca reactiv de complexare, ditizona.

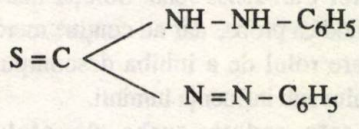
Conf. dr. chim. VALERICĂ DUMITRESCU, chim. CONSTANŢA CAZACU şi chim. NINA DUMITRESCU, Universitatea – Bucureşti, Facultatea de Chimie

1. Determinarea spectrofotometrică a mercurului folosind ditizona

Ditizona, denumire uzuală a reactivului difeniltiocarbazona, reacţionează cu ionii metalici formînd combinaţii complexe colorate, care se extrag în cloroform sau tetraclorură de carbon. În solvenţi organici ditizona există în două forme:



şi



Ditizona formează cu Hg(II) în mediu acid compusul $Hg(HDz)_2$ de culoare galben-portocalie şi în mediu neutru sau alcalin compusul (HgDz) de culoare violet. Aceşti compuşi sînt insolubili în apă, dar uşor solubili în cloroform şi tetraclorură de carbon. Pentru scopuri analitice este important primul compus. El este stabil în mediu acid, chiar şi la o concentraţie de H_2SO_4 10N.

Dintre reactivii organici, ditizona este cel mai folosit la determinarea spectrofotometrică a mercurului, deoarece majoritatea interferenţelor pot fi eliminate prin adăugare de EDTA [1].

Soluţii de reactivi

-Ditizona - soluţie de ditizonă 0,001% în cloroform pur.

-Soluţie etalon de Hg(II) 0,1% în acid sulfuric 1N. Se dizolvă 0,1354 g clorură mercurică în 100 cm^3 H_2SO_4 1N. Din această soluţie de bază se prepară o soluţie de 10^{-3}% în H_2SO_4 1N. Pentru prepararea soluţiei 10^{-3}% se pipetează 0,5 ml soluţie de clorură mercurică 0,1% într-un balon cotat de 50ml, care se aduce la semn cu H_2SO_4 1N şi se omogenizează. Această soluţie conţine 10µg Hg^{2+}/ml. Soluţia diluată (10 µg Hg^{2+}/ml) nu trebuie păstrată mai mult de o zi sau două, deoarece soluţiile foarte diluate de mercur scad în concentraţie, ca urmare a absorbţiei mercurului pe pereţii vasului.

-Soluţie de acid acetic, 10%.

-Soluţie de acid sulfuric, 1N.

-Soluţie de EDTA, 1%.

-Cloroform pur.

-Soluţie de NaCl, 4N.

Modul de lucru

În pîlnii de separare se introduc probe de mercur din soluţia cu titrul 10 µg/ml (0,1 ml; 0,25 ml; 0,5 ml; 0,75 ml; 1ml; 1,25 ml; 1,75 ml; 2 ml) şi se aduc la volum de 20 ml cu H_2SO_4 1N. Se adaugă în fiecare pîlnie 2 ml soluţie CH_3COOH 10%, 2ml soluţie 1% EDTA şi 5 ml cloroform. Se agită un minut pentru saturarea soluţiei apoase în cloroform. Se elimină apoi stratul inferior de cloroform. Se adaugă în pîlnii cîte 5 ml ditizonă în cloroform şi se agită puternic un minut.

Faza organică după un minut devine limpede. Se usucă tija pîlniei cu hîrtie de filtru prin tamponare şi se transferă extractul cloroformic colorat într-o cuvă cu l =1 cm. Se determină absorbanţa soluţiei la lungimea de undă de 500 nm. Citirile de absorbanţă se fac pe un spectrofotometru Speckol Carl-Zeiss-Jena. Soluţia martor se prepară în acelaşi mod ca proba, dar nu conţine mercur.

Acidul acetic are rolul de a inhiba descompunerea parţială a complexului sub influenţa luminii.

În figura 1 este redată curba de etalonare $A = f(C_{Hg^{2+}})$. Se observă că legea Bouguer-Lambert-Beer este respectată în domeniul de concentraţie 0-20 µg Hg^{2+}/5ml. Valoarea coeficientului molar de absorbţie $\varepsilon_{500} = 70\,000\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Metoda este foarte sensibilă, pentru ionul Hg^{2+}

2. Studiul interferenţei ionului Fe^{3+}

Deoarece probele de analizat conţin pe lîngă mercur şi fier în cantitate mare, s-a studiat interferenţa acestui ion. În acest scop s-a lucrat în acelaşi mod ca pentru trasarea curbei de etalonare (fig. 1), adăugîndu-se pe lîngă mercur şi fier trivalent.

Rezultatele măsurătorilor sînt trecute în tabelul 1.

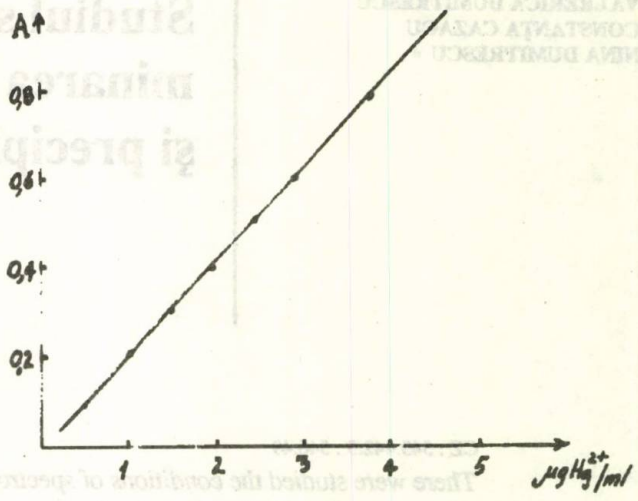


Fig. 1. Curba de etalonare pentru Hg^{2+} determinat cu ditizonă:
l = 1cm
λ = 500 nm
ε_{500} = 70 000

Tabelul 1

STUDIUL INTERFERENŢEI FIERULUI TRIVALENT

Hg^{2+}		H_2SO_4 1N	Acid acetic 10 %	EDTA 1 %	$CHCl_3$	Fe^{3+}		A_{500} nm
ml	µg	ml	ml	ml	ml	ml	µg	
1	10	19	2	2	5	0,1	100	0,42
1	10	19	2	2	5	0,2	200	0,42
1	10	19	2	2	5	0,3	300	0,42
1	10	19	2	2	5	0,4	400	0,42
1	10	19	2	2	5	0,5	500	0,42
1	10	19	2	2	5	0,6	600	0,42
1	10	19	2	2	5	0,8	800	0,42
1	10	19	2	2	5	1,0	1000	0,42
1	10	19	2	2	5	–	–	0,42

După cum se observă din tabelul 1, valoarea

absorbanței 0,42 pentru 10 μg Hg^{2+} rămîne constantă în prezența unor cantități mari de fier. Fierul nu interferează în determinări.

3. Studiul interferenței ionului Cl^-

S-a preparat o soluție de NaCl 4N. S-a lucrat în același mod ca la trasarea curbei de etalonare (fig. 1), adăugîndu-se în plus cantități variabile de NaCl.

Rezultatele măsurătorilor pentru studiul interferenței ionului Cl^- sînt trecute în tabelul 2.

Din tabelul 2 se constată că ionul Cl^- nu interferează pînă la o concentrație de 0,44 N; ($\frac{3\ ml \cdot 4\ N}{27} = 0,44\ N$) sau $0,44 \cdot 35,5 = 15,62\ g\ Cl^-/l$.

La concentrații mai mari de 0,44 N, ionul Cl^- interferează în determinarea mercurului. Deci soluția de analizat nu trebuie să conțină mai mult de 15,62 g Cl^-/l.

4. Determinarea cantitativă a mercurului din probe de soluții apoase și precipitate

S-au primit pentru analiză mai multe probe notate astfel: 0; 1; 2; 3; și P_3. Proba 0 = inițial; proba 1 și 2 = probă după coloană; proba 3 = supernatant; proba P_3 = nămol. Probele 0, 1, 2 și 3 au *p*H = 5.

Aceste probe au fost supuse analizei în vederea determinării mercurului prin metoda spectrofotometrică cu

Tabelul 2

STUDIUL INTERFERENȚEI IONULUI Cl^-

Hg^{2+}		H_2SO_4 1N	Acid acetic 10 %	EDTA 1 %	Cl^- 4N	$CHCl_3$	A_{500} nm
ml	μg	ml	ml	ml	ml	ml	
1	10	19	2	2	0,1	5	0,42
1	10	19	2	2	0,5	5	0,42
1	10	19	2	2	1	5	0,42
1	10	19	2	2	2	5	0,42
1	10	19	2	2	3	5	0,42
1	10	19	2	2	4	5	0,40
1	10	19	2	2	5	5	0,38
1	10	19	2	2	–	5	0,42

Tabelul 3

DATERMINAREA MERCURULUI DIN PROBA 0

Probă	H_2SO_4 1N	Acid acetic 10 %	EDTA 1 %	$CHCl_3$	A_{500}
ml	ml	ml	ml	ml	
1	19	2	2	5	0,22
2	18	2	2	5	0,44

Tabelul 4

DETERMINAREA MERCURULUI DIN PROBA 1

Probă	H_2SO_4 1N	Acid acetic 10 %	EDTA 1 %	$CHCl_3$	A_{500}
ml	ml	ml	ml	ml	
5	15	2	2	5	0
5	15	2	2	5	0
10	10	2	2	5	0

Tabelul 5

DETERMINAREA MERCURULUI DIN PROBA 2

Probă	H_2SO_4 1N	Acid acetic 10 %	EDTA 1 %	$CHCl_3$	A_{500}
ml	ml	ml	ml	ml	
5	15	2	2	5	0
5	15	2	2	5	0
10	10	2	2	5	0

Tabelul 6

DETERMINAREA MERCURULUI DIN PROBA 3

Probă	H_2SO_4 1N	Acid acetic 10 %	EDTA 1 %	$CHCl_3$	A_{500}
ml	ml	ml	ml	ml	
5	15	2	2	5	0
5	15	2	2	5	0
10	10	2	2	5	0

ditizonă. S-a lucrat conform modului de lucru descris. Rezultatele măsurătorilor sînt trecute în tabelele 3 - 6.

Se constată că numai proba 0 conţine mercur (5,24 µg / ml) = 5,24 mg / l.

Proba 4 conţine precipitat de hidroxid de fier. S-a agitat proba şi s-a măsurat volumul suspensiei. Acest volum este de 40 ml.

Proba 4 se tratează cu H_2SO_4 concentrat, adăugat picătură cu picătură, pînă la dizolvarea hidroxidului de fier. Din această soluţie, al cărei volum este de 60 ml, s-a determinat ionul mercur.

Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabelul 7.

Din graficul de calibrare (fig. 1) se determină mercurul. Proba 4 conţine 53,5 µg Hg^{2+} / ml. Cantitatea totală de mercur este: 60. 53,5 = 3210 µg.

Tabelul 7

DETERMINAREA MERCURULUI DIN PROBA 4

Probă	H_2SO_4 1N	Acid acetic 10 %	EDTA 1 %	$CHCl_3$	A_{500}
ml	ml	ml	ml	ml	
0,1	20	2	2	5	0,225
0,2	20	2	2	5	0,45

Tabelul 8

DETERMINAREA MERCURULUI DIN PROBA 0 ÎN PREZENŢA NaCl 4N

Probă	NaCl 4N	H_2SO_4 1N	Acid acetic 10 %	EDTA 1 %	$CHCl_3$	A_{500}
ml	ml	ml	ml	ml	ml	
1	–	19	2	2	2	0,22
1	1	19	2	2	2	0,22
1	2	19	2	2	2	0,22
1	3	19	2	2	2	0,22
1	4	19	2	2	2	0,19
1	5	19	2	2	2	0,175

Deoarece ionul clor influenţează la concentraţii mai mari, s-a introdus în proba 0 cantităţi cunoscute şi crescătoare de clorură de sodiu. S-a determinat apoi mercurul. Rezultatele sînt trecute în tabelul 8.

Din tabelul 8 se observă că absorbanţa este constantă pînă la un volum de soluţie de NaCl de 3 ml, ce corespunde la o normalitate în NaCl de 0,44 N şi la o cantitate de ioni de clor de 15,62 g/l. Acest rezultat este concordant cu studiul prezentat în tabelul 2.

Concluzii

Metoda spectrofotometrică de determinare a mercurului cu ditizonă este o metodă sensibilă şi rapidă.

În mediu acid şi cu agenţi de complexare (EDTA), metoda permite determinarea unor concentraţii de mercur de 0,1 µg/ml, în prezenţa unor cantităţi mari de fier şi clor.

Fierul nu interferează pînă la 7 000 mg/l.

Clorul nu interferează pînă la 15,62 g/l.

La concentraţii mai mici de 0,1 µg Hg^{2+} / ml se poate determina mercurul prin metoda absorbţiei atomice fără flacără [8].

Metoda propusă permite determinarea mercurului în domeniul de concentraţie 0,1 - 20 µg / ml (0,1 -20 mg/l) în prezenţa fierului şi clorului în cantităţi mari (sute mg/l) din soluţii apoase şi precipitate.

Bibliografie

1. VASAK, V., şi SEDIVEC, V., Coll. Czech. Chem., Comm., **15**, 1950, p. 1076
2. CHENG, K. L. şi GOYDISH, B. L., Microchem. J., **10**, 1966, p. 158
3. JANGG, G., Z. Anal. Chem., **133**, 1961, p. 255
4. GREENBERG, E. şi LERENE, W.J., Anal. Chim. Acta, **74**, 1975, p. .253
5. CHROMY, V. şi SOMMER, L., Talanta, **14**, 1967, p. 393
6. KAI, F., Anal. Chim. Acta, **44**, 1969, p. 129
7. SCHARMA, R.L. şi SINGH., H.B., Talanta, **36**, nr.4, 1989, p. 459
8. x x x Standard Methods for the Examination of water and waste water, 14 th Edition, 1975, p. 156
9. LUCA, C., TĂNASE, I., DĂNEŢ, A. şi IONECI, I., Rev. Chim. Anal., **9**, nr.1, 1987, p. 1

Intrat în redacţie: 27.V.1991

GALEA BORBALA
ELENA RODICA DUSCHKA

Tiosulfatul rezidual de pe materialele fotosensibile prelucrate – condiţie de calitate în controlul defectoscopic al produselor destinate industriei nucleare

CZ : 541.14 : 661.8.544

The paper includes:
- a short abstract of the methylene blue method;
- results got on various photographic material used in the industrial defetoscopic control;
- factors influencing the determination, consequently the results of the analyses;
- determination importance.
a) as an instrument of establishing and controlling the photosensitive materials of chemical porcessing;
b) to secure the photographic materials archive maintaining the quality required by the plant and equipment operating security.

Se poate pune întrebarea: Ce legătură are tiosulfatul - o substanţă chimică banală - cu calitatea produselor nucleare?

Se cunoaşte că siguranţa în funcţionare a utilajelor şi instalaţiilor depinde de o multitudine de factori, printre care prezintă importanţă: *a*) calitatea materialelor din care se confecţionează utilajele, inclusiv rezistenţa chimică a acestora; *b*) calitatea sudurilor; *c*) calitatea pieselor turnate, forjate, deci calitatea tratamentelor termice etc.

Toate aceste calităţi trebuie verificate, controlate. Controlul defectoscopic şi metalografic al acestora implică folosirea de materiale fotosensibile: - filme industriale (*b*); - plăci şi hîrtie fotografică (*a* şi *c*)

Materialele fotosensibile în urma expunerii şi prelucrării fotografice devin *documente de calitate*, de bază în stabilirea rezultatelor controlului.

Interpretarea rezultatelor este funcţie de calitatea documentului. Documentele trebuie păstrate în arhivă pe toată durata de viaţă a utilajului (în cazul instalaţiilor nucleare estimată la 30 de ani).

Chim. GALEA BORBALA şi ing. ELENA RODICA DUSCHKA,
Întreprinderea de Utilaj Chimic – Făgăraş

În acest scop trebuie luate toate măsurile de siguranţă pentru ca imaginea radiografică, respectiv fotografică, să-şi păstreze şi în timp calitatea de interpretare. Deci trebuie realizată *calitatea de arhivare*. Aceasta presupune prevenirea degradării calităţii prin colorarea sau decolorarea imaginii, prin apariţia unor pete etc., fenomene prin care se pot sugera sau masca unele defecte. Fenomenele respective sînt generate de sărurile chimice rămase pe documente. Rezultă deci necesitatea limitării conţinutului de săruri reziduale la valori, care nu duc la degradarea imaginii. Pentru ca un material fotosensibil să devină document de calitate trece printr-o serie de faze (schema 1).

Realizarea calităţii de arhivare este condiţionată de *prelucrarea chimică* a materialului fotosensibil.

Menţinerea calităţii de arhivare este condiţionată de:

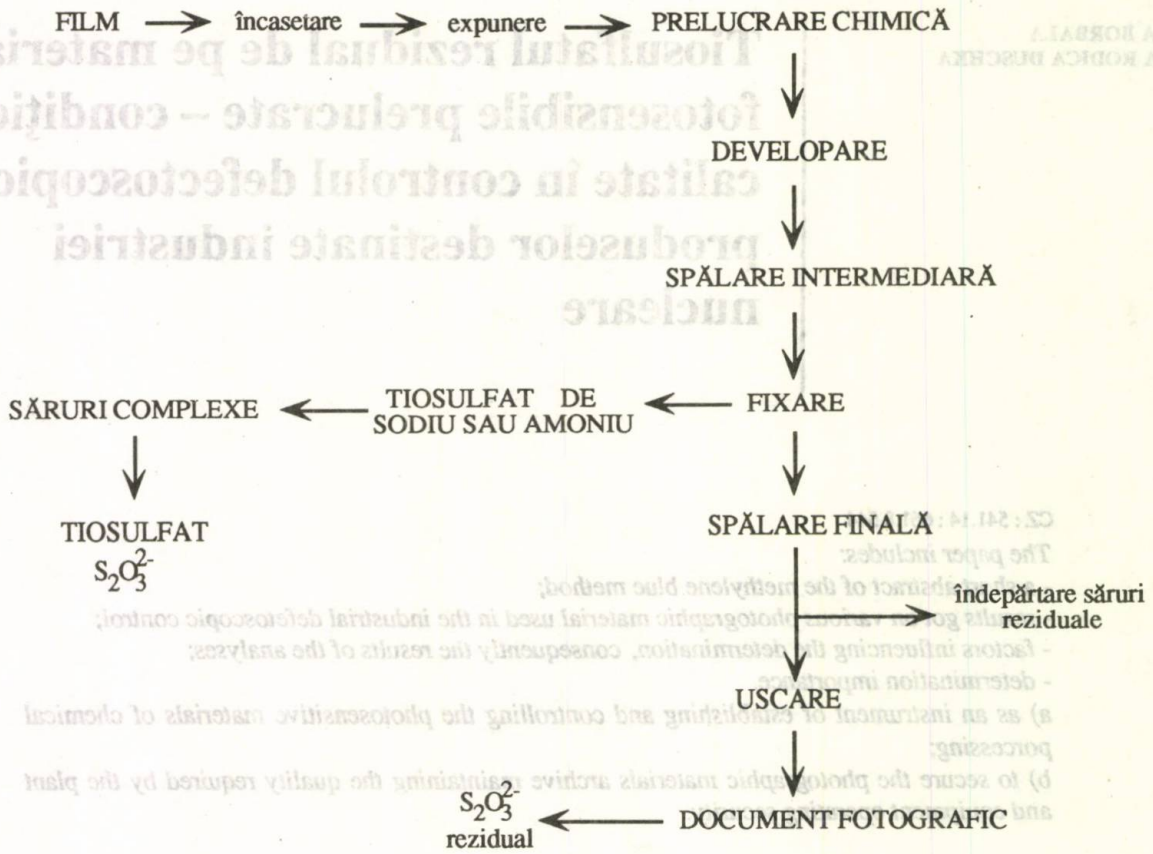
-caracteristicile fizice şi chimice ale materialelor fotosensibile prelucrate: aspect, conţinut tiosulfat rezidual, conţinut argint ionic;

-ambalajele folosite pentru depozitare;

-mobilierul şi încăperea de depozitare;

-condiţiile atmosferice de păstrare: umiditate, temperatură, puritatea aerului.

Din punct de vedere chimic rolul hotărîtor pentru calitatea de arhivare îl are deci *tiosulfatul rezidual*. Se impune



Schema 1

determinarea cantitativă a acestuia pentru a putea lua măsurile de asigurare a calităţii de arhivare.

Cantitatea de tiosulfat rămasă în materialul fotografic prelucrat depinde de o serie de factori de influenţă [1]:

1) tipul materialului fotosensibil; 2) condiţiile de prelucrare

1. Tipul materialului fotosensibil influenţează prin:

-natura suportului: sticla la plăci, poliesteri la filme, hîrtie la hîrtie fotografică.

De exemplu pe hîrtie (material fibros) se adsorb mult mai multe săruri decît pe poliesteri sau pe sticlă şi se îndepărtează foarte greu, datorită porozităţii acesteia.

-cantitatea de gelatină din structura materialului fotosensibil: gelatina mai multă înglobează mai multe săruri.

2. Condiţiile de prelucrare

În etapele de developare, stopare şi fixare a imaginii, emulsia materialului fotografic acumulează reactanţii şi produşii de reacţie. Spălarea are rolul de a îndepărta substanţele dăunătoare şi de a conserva în timp imaginea. Prin spălare, se îndepărtează substanţele dăunătoare, numai dacă developarea şi fixarea s-au făcut corect.

În general la concentraţii mici ale tiosulfatului de sodiu din fixator, se pot forma mai mulţi complecşi insolubili, care se solubilizează numai în exces de tiosulfat.

Astfel, în soluţii uzate de fixator, complecşii insolubili pot rămîne în emulsia materialului fotografic şi nu se îndepărtează în urma operaţiilor de spălare cu apă (schema 2).

În timp există pericolul colorării stratului fotografic de la galben la brun, datorită descompunerii complecşilor, pînă la sulfura de argint. Colorarea este supărătoare, deoarece se accentuează în zonele luminoase ale imaginii, adică acolo unde cantitatea de săruri complexate prin solubilizare a fost mai mare. Aceasta duce la interpretarea eronată a rezultatelor.

Cantitatea de tiosulfat rezidual depinde de:

-corectitudinea fixării: compoziţia chimică a soluţiei de fixare, natura cationului legat de tiosulfat (sodiu sau amoniu), temperatura fixatorului, timpul de fixare, gradul de uzură al fixatorului.

Complecşi insolubili	Complecşi solubili
$NaAg(S_2O_3)$	$NaAg(S_2O_3)\cdot H_2O$
$Na_3Ag_3(S_2O_3)_3$	$Na_3Ag_3(S_2O_3)_3\cdot 2H_2O$
$Na_3Ag(S_2O_3)_2$	$Na_3Ag(S_2O_3)_2\cdot 2H_2O$
$Na_4Ag_2(S_2O_3)_3$	$Na_4Ag_2(S_2O_3)_3\cdot 2H_2O$
$Na_5Ag_3(S_2O_3)_4$	$Na_5Ag_3(S_2O_3)_4\cdot 2H_2O$
$Na_6Ag_4(S_2O_3)_5$	$Na_6Ag_4(S_2O_3)_5\cdot 2H_2O$

Schema 2

-cantitatea de fixator trecută în apa de spălare;

-cantitatea de apă folosită la spălare (apă stătută sau curgătoare);

-calitatea apei de spălare;

-durata spălării;

-temperatura apei de spălare;

-agitarea - reînnoirea continuă a apei la suprafaţa materialului fotografic.

Partea experimentală

Cunoscînd influenţa negativă a tiosulfatului rezidual şi a produşilor de descompunere ai acestuia, a fost necesară găsirea unei metode chimice de determinare, de mare precizie.

S-a ales o metodă standardizată în alte ţări [2], [3] şi anume: metoda albastrului de metilen. Este o metodă aplicabilă pentru un domeniu larg de concentraţii, respectiv de la 0 la 45 μg tiosulfat / cm^2. Aparent, este doar o metodă spectrofotometrică, dar, în esenţă, foarte pretenţioasă. Aplicarea ei a necesitat multe experimentări pentru stabilirea şi restricţionarea condiţiilor optime de obţinere a rezultatelor reproductibile.

Ca principiu, acesta constă în:

-solubilizarea tiosulfatului (trecerea din filme, plăci, hîrtie în soluţie);

-reducerea tiosulfatului cu borohidrură de potasiu la sulfură:

$$S_2O_3^{2-} + 2BH_4^- \underset{\text{încet}}{\overset{\text{repede}}{\rightleftharpoons}} \begin{cases} S^{2-} \lozenge BH_4 \text{ complex} \\ SO_3^{2-} \lozenge BH_4 \text{ complex} \end{cases}$$

În prima etapă se formează structurile complexe, care numai în mediu acid pun în libertate ionul sulfură S^{2-} respectiv sulfit SO_3^{2-}.

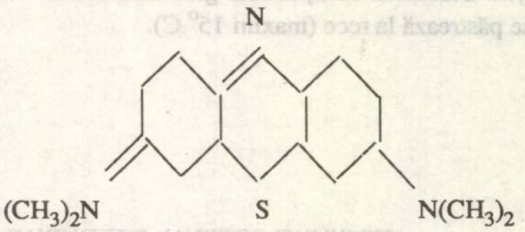
Reacţia fiind reversibilă, reactivii trebuie adăugaţi repede (15 s) pentru dirijarea sensului de reacţie:

-reacţia sulfurii cu forma oxidată a N,N - dimetil -*p*-fenilen-diaminei, formînd *albastru de metilen.*

$$H_2S + 6Fe_2(SO_4)_3 + 2N\text{, N–dimetil–p–fenilendiamina}$$

(sol. acidulată) (soluţie acidulată)

albastru de metilen



Densitatea optică a culorii albastre se măsoară cu un spectrometru la 665 nm. Concentraţia tiosulfatului se citeşte pe o curbă de etaloane trasată în aceleaşi condiţii.

Din literatura de specialitate studiată [2], [3], [4] şi din experimentările efectuate pentru aplicarea metodei, rezultă necesitatea respectării următorilor factori, care au rol determinant asupra rezultatelor analizei:

1) determinarea tiosulfatului trebuie făcută în primele două săptămîni de la prelucrarea materialului fotografic. După această perioadă tiosulfatul se descompune în sulfuri şi polisulfuri (politionaţi). S-a verificat că, în condiţiile determinării, numai tiosulfatul duce la formarea albastrului de metilen; tritionatul şi tetrationatul necesită alte condiţii de reacţie.

2) proba de analizat să fie decupată dintr-o zonă de densitate optică minimă (unde influenţa negativă a tiosulfatului se manifestă mai pregnant), sărurile fiind în cantitate mai mare (toată cantitatea de halogenură de argint neexpusă trebuie complexată cu tiosulfat în vederea eliminării din emulsia fotosensibilă).

3) proba de analizat să fie suficient de mare (minim 10 cm^2) spre a fi reprezentativă pentru materialul de analizat.

4)solubilizarea tiosulfatului:

-asigurarea contactului 100% între suprafaţa probei şi soluţie (eluent) în acest scop fiind necesară realizarea unor flacoane cu gît rodat de 10 cm^3, pentru a reduce la minimum erorile de analiză.

-respectarea timpului de extracţie şi asigurarea agitării probei cu eluentul pentru a trece toată cantitatea de tiosulfat în soluţie.

5) ordinea de adăugare a reactivilor şi respectarea strictă a timpului în care se produce reacţia în sensul dorit

(în 15 s de la adăugarea borohidrurii trebuie terminate fazele de adăugare a celorlalţi reactivi). În caz contrar se obţin rezultate eronate datorate pierderii parţiale sau totale a hidrogenului sulfurat.

6) efectuarea individuală a probelor pentru toate fazele de reacţie (rezultă şi din punctul 5).

7) respectarea timpului de formare a albastrului de metilen. Nerespectarea factorilor de la 5 la 7 nu conduce la formarea complexului colorat colorimetrabil.

8) stabilitatea soluţiilor de reactivi, în special a borohidrurii de potasiu, care în timp hidrolizează, eliminînd hidrogen. Stabilirea soluţiei este garantată numai 7 zile, dacă se păstrează la rece (maxim 15° C).

În tabelele 1 şi 2 sînt cuprinse rezultatele determinării de tiosulfat pe diferite materiale. Avînd în vedere multitudinea de factori, se poate explica de ce s-au obţinut rezultate atît de diferite, chiar dacă s-au asigurat în măsura posibilului aceleaşi condiţii. Practic, este o imposibilitate reproducerea în totalitate a condiţiilor, deci rezultă necesitatea limitării conţinutului de tiosulfat ca impuritate şi verificarea încadrării în limitele impuse.

În urma experimentărilor s-a elaborat STR nr. 12105, care cuprinde în detaliu metoda de determinare a tiosulfatului rezidual.

Tabelul 1

TIOSULFAT REZIDUAL DETERMINAT PE DIFERITE MATERIALE FOTOSENSIBILE PRELUCRATE

Producătorul materialului fotosensibil	Materialul fotosensibil	Rezultate obţinute, în $\mu g S_2O_3^{2-}/cm$							
		Respectînd condiţiile de reacţie şi factorii de influenţă				Nerespectînd cel puţin o condiţie de reacţie	Nerespectînd cel puţin un factor de influenţă		
AZOMUREŞ	Film radiografic industrial	0,62	0,30	0,87[1]	0,32	0,32[1]	2,03	2,53	3,40
		0,82	0,32	0,66[2]	0,92	0,18[2]	2,75	2,58	2,87
	Gamagraf G2	0,38	0,37	1,48[3]	1,39	0,92[3]	4,42	2,31	2,75
		0,56	1,68	0,67[4]	1,12	0,21[4]	2,68	2,69	2,75
AGFA – GEVAERT	Film radiografic industrial Structurix D7	0,37	0,25[5]	1,41	0,93	0,0[5]	4,57	5,02	4,22
ORWO	Plăci micro MO1	0,18	0,03	0,45	0,28[6]	0,0[6]			
		0,34	0,36	0,40	0,54[7]	0,0[7]	6,11	2,72	3,85
		0,12	0,52	0,42	0,13[8]	0,0[8]	4,64	3,20	5,12
AZOMUREŞ	Hîrtie fotografică Azobrom	0,77[9]	1,70	1,20	0,56	0,0[9]	2,58	4,30	2,44
		0,66	0,47	1,80[10]	0,91	0,5[10]	2,24	2,52	2,69
	BN11	1,23	0,81[11]	1,53	0,50	0,2[11]	4,83	3,57	3,26

Notă: Cifrele trecute ca exponent identice inseamnă probe paralele, dar cel puţin o condiţie de reacţie diferită

Tabelul 2

DETERMINĂRI DE TIOSULFAT PE RADIOGRAFII INDUSTRIALE ÎN DIFERITE CONDIŢII DE PRELUCRARE

Rezultate obţinute, $\mu g\ S_2O_3^{2-}/cm^2$	Conţinut argint în fixator, g Ag / l	Temperatura apei de spălare, °C	Timp de spălare, min
0,30	0	16	20
0,54	0	15	20
0,40	0,5	17	20
0,48	1,5	17	20
0,52	1,7	18	20
0,50	2,0	19	20
0,65	3,0	18	20
0,50	3,0	20	20
1,4	2,0	15	15 ÷ 20
1,3	4,0	15	15 ÷ 20
1,0	5,0	18	15 ÷ 20
1,4	5,0	18	15 ÷ 20
4,2	6,0	15	15 ÷ 20
5,9	7,0	15	15 ÷ 20
7,8	8,0	15	15 ÷ 20
2,1	5,0	10	15 ÷ 20
4,17	6,0	10	15 ÷ 20
3,3	2,0	10	15 ÷ 20

Din tabelul 2 rezultă totuşi că cei trei factori: timp de spălare, temperatura apei de spălare şi conţinutul de argint din fixator sînt factorii care trebuie să fie urmăriţi şi respectaţi la prelucrare pentru asigurarea calităţii documentului. Acest lucru este relativ uşor de realizat prin impunerea respectării unei discipline tehnologice.

Concluzii

- *Tiosulfatul rezidual* de pe materialele fotografice prelucrate constituie un instrument de control curent al procesului de prelucrare chimică.

- *Tiosulfatul rezidual* poate constitui şi un instrument de stabilire a unor condiţii de prelucrare chimică în cazul experimentării reţetelor noi, sau a unor tipuri noi de materiale fotosensibile.

- Acelaşi *tiosulfat rezidual* este răspunzător pentru calitatea de arhivare a documentelor fotografice şi deci este semnalul de alarmă în cazul în care se obţin valori mai mari decît cele admise de standardele de calitate ale materialelor fotosensibile.

Prin urmare este posibilă luarea din timp a măsurilor de remediere a calităţii documentelor pentru a obţine *calitatea de arhivare*, în scopul realizării siguranţei în funcţionare a utilajelor în general, şi a instalaţiilor nucleare şi sub presiune în special.

Rezultă evident, semnificaţia titlului precum şi legătura între substanţa chimică "tiosulfat" şi calitatea produselor.

Bibliografie

1. IROD. S. IROD, Prelucrarea filmelor fototehnice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
2. ANSI / ASC PH 4.8-1985 -Residual Thiosulfate and Other Chemicals in Films, Plates and Papers - Determination and Measurement
3. ISO 417-1977 -Photographie - Détermination du thiosulfate et l'autres produits chimiques residuels dans les films, plaques et papiers photographique developpés.
4. WARBURTON, C.D. şi PRZYBYLOWICS, E.P., Photographic, Science and Engineering, 10, nr.2, mar.-apr. 1966.

Intrat în redacţie: 12.VI.1990

MIHAELA PĂUNESCU
MIHAIL RENERT

Calculul asamblărilor cu flanşe pentru presiuni mici şi medii, lucrînd în condiţii de oboseală oligociclică

CZ : 66.023

This paper presents a flange assembly calculation method for low and average pulsating pressures.
After establishing the conditions this method is to be applied on, the schematic operating cycle of the flange assembly is presented, as well as the fatigue - sensitive elements and the stress and the tension of these elements for the 4 characteristic operating steps: erection, pressure test, transitory operating regime, normal operation.
The durability of each element is dealt with separately, for the 4 above-mentioned steps, and finally the phase degradations are summed up, in the PLM hypothesis.
In assessing the metallic elements endurance, different calculation relations are considered, function of the operating cycles ($N<10^7$, $10^7<N<10^4$ and $N=10^4$ cycles), while for the marsit gaskets (i.e."It" type material) an experimentally deduced relation is applied in the working life calculation.

Oboseala oligociclică (*OOC*), sau oboseala la număr redus de cicluri, este una dintre formele caracteristice de solicitare a recipientelor sub presiune. *OOC* se referă la o durată de viaţă (de utilizare) a recipientelor de ordinul a cel mult 10^5 cicluri de sarcină. Fenomenul a început să fie studiat în urmă cu 30 de ani şi, pînă în prezent, s-a ajuns la stabilirea într-un număr de ţări (S.U.A., R.F.G., U.R.S.S.) a unor normative de calcul la *OOC* pentru recipientele sub presiune.

Rezolvarea problemei, înseamnă de fapt, proiectarea şi realizarea unor aparate şi recipiente sub presiune cu o durabilitate sporită şi un grad de siguranţă în exploatare cît mai mare.

În multe domenii de activitate se utilizează recipiente sub presiune şi sisteme de conducte, care au în componenţa lor asamblări cu flanşe. De buna funcţionare a acestor subansambluri depinde comportarea în funcţionare a diferitelor instalaţii.

Dr. ing. MIHAELA PĂUNESCU şi prof. ing. MIHAIL RENERT,
Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Mecanică

Asamblarea cu flanşă, studiată în acestă lucrare, este cea cu flanşă plată, cu garnitură din marsit (fig. 1), care funcţionează bine în condiţiile presiunilor mici şi mijlocii ($p \leq 5{,}0$ MPa) şi la temperaturi mai mici decît temperatura de fluaj. Acest tip de flanşă prezintă coeficientul de concentrare a tensiunilor cel mai ridicat în îmbinarea talerului flanşei cu corpul recipientului şi au o rigiditate relativ scăzută, în comparaţie cu asamblările cu flanşe cu gît sau cu nervuri.

Asamblarea cu flanşă se compune din elemente diferite din punct de vedere constructiv (talerul flanşei, şuruburi, piuliţe, garnitură), realizate din materiale diferite şi solicitate, de asemenea, diferit. În acelaşi timp, pe parcursul vieţii sale, asamblarea cu flanşă parcurge obligatoriu mai multe faze (prestrîngere, probă hidraulică, regim tranzitoriu, exploatare), cu solicitări diferite ale elementelor componente. Pentru aceste motive, calculul flanşelor se va face, în continuare pentru fiecare element în parte, în toate fazele

Sensibile la oboseala oligociclică sînt: îmbinarea sudată a talerului flanşei cu corpul recipientului, şuruburile şi garnitura, cel mai sensibil element al asamblării. De aceea, atenţia va fi îndreptată, în cele ce urmează, asupra acestor elemente componente ale asamblării cu flanşă.

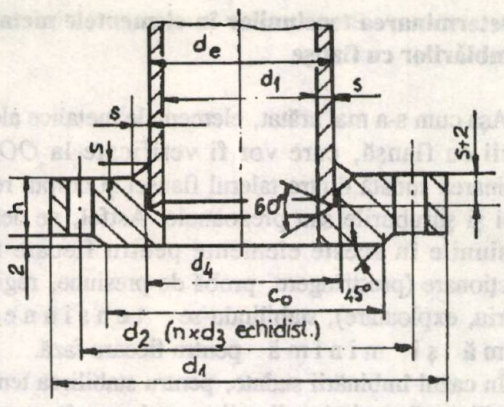


Fig.1 Flanşa plată-dimensiuni

Metoda de calcul propusă se poate aplica asamblărilor cu flanşe ale recipientelor din oţel laminat sau forjat, lucrînd la temperaturi ridicate, dar mai mici decît temperatura de fluaj a materialelor de construcţie.

Calculul la *OOC* este un calcul de verificare a unei construcţii dimensionate şi verificate din punct de vedere static, la solicitarea maximă, datorită ciclului de funcţionare.

Pentru asamblările cu flanşe, normativele internaţionale [1,2] recomandă verificarea la *OOC*, în cazul în care numărul de cicluri de sarcină depăşeşte:

$$N = \frac{1000\,(\Delta p / p)^2}{(\gamma - 1)^2}$$

în care $\Delta p / p$ este raportul dintre variaţia presiunii şi presiunea interioară, iar γ este caracteristica elastică a asamblării cu flanşă [3].

1. Ciclul de sarcină

Prin ciclu de sarcină se înţelege variaţia succesivă a sarcinii, care se încheie cu revenirea la starea iniţială. Ciclul de sarcină luat în consideraţie, pentru asamblarea cu flanşă, cuprinde variaţia sarcinilor, care solicită asamblarea de la pornirea procesului tehnologic în recipient, ca exemplu, pînă la încheierea acestuia şi demontarea asamblării.

Astfel, apar variaţii ale încărcării asamblării, deci şi ale tensiunilor în elementele ei componente în următoarele cazuri:

-pornirea şi oprirea recipientului;

-repetarea probei de presiune;

-perioade tranzitorii la pornire şi oprire;

-variaţia presiunii în exploatare;

-variaţia forţelor suplimentare (momente încovoietoare, de răsucire, deformaţii termice împiedicate, etc.).

Variaţia forţelor, care apar în asamblarea cu flanşă, nu depinde numai de faza în care se găseşte asamblarea în cadrul ciclului de funcţionare, ci şi de elasticitatea ei. Se prezintă, ca exemplu, două cazuri:

A: $P_{s0} < P^*_{s.\Delta T}$, iar $\Delta T_{fs} \neq 0$, presiunea interioară variază între 0 şi p_{max}, (fig. 2);

B: $P_{s0} > P^*_{s.\Delta T}$, iar $\Delta T_{fs} \neq 0$, presiunea interioară variază, de asemenea, între 0 şi p_{max}, (fig. 3); cu P_{s0} – forţa din şuruburi la montaj (prestrîngere), $P^*_{s.\Delta T}$ forţa din şuruburi în exploatare, care ţine seama şi de diferenţa de temperatură dintre şurub şi flanşă, ΔT_{fs}.

Forţele din asamblarea cu flanşă se pot determina cu relaţiile prezentate în normativele [1,2,4], sau cu relaţiile din literatura de specialitate [3,5], luînd în consideraţie presiunea interioară maximă a recipientului.

Analiza ciclului de încărcare a asamblării cu flanşă se poate face, de exemplu, după [6], în condiţiile prezentate în continuare.

1° Se figurează modul real de variaţie a forţelor (fig. 2-I)

2° Se schematizează modul real de variaţie a forţelor (fig. 2-II), considerînd următoarele faze de funcţionare:

a) p r e s t r î n g e r e a a s a m b l ă r i i cu flanşă (cu durata medie de la pornirea pînă la încheierea

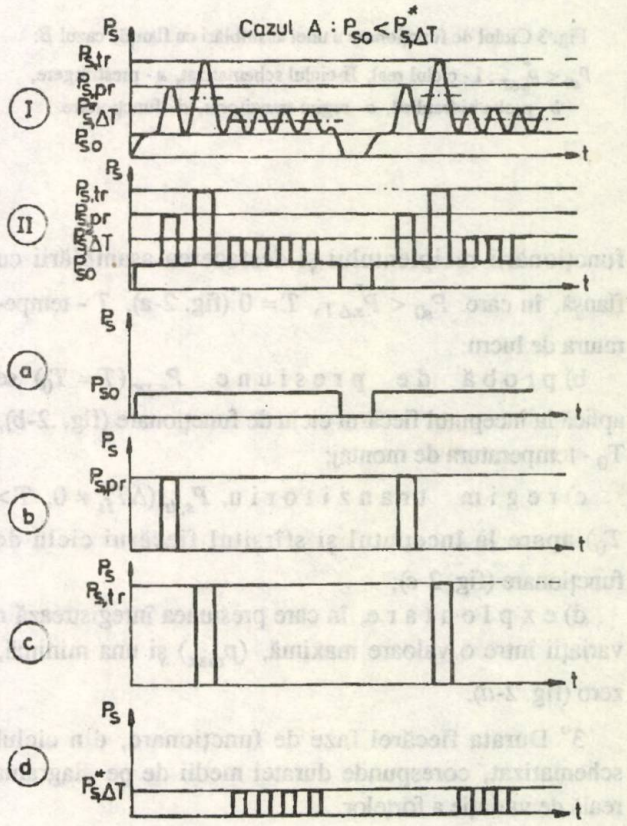


Fig. 2 Ciclul de funcţionare a unei asamblări cu flanşă, cazul *A*; $P_{s0} < P^*_{s.\Delta T}$; I - ciclul real, II-ciclul schematizat, *a* - prestrîngere, *b* - proba de presiune, *c* - regim tranzitoriu, *d* - funcţionare.

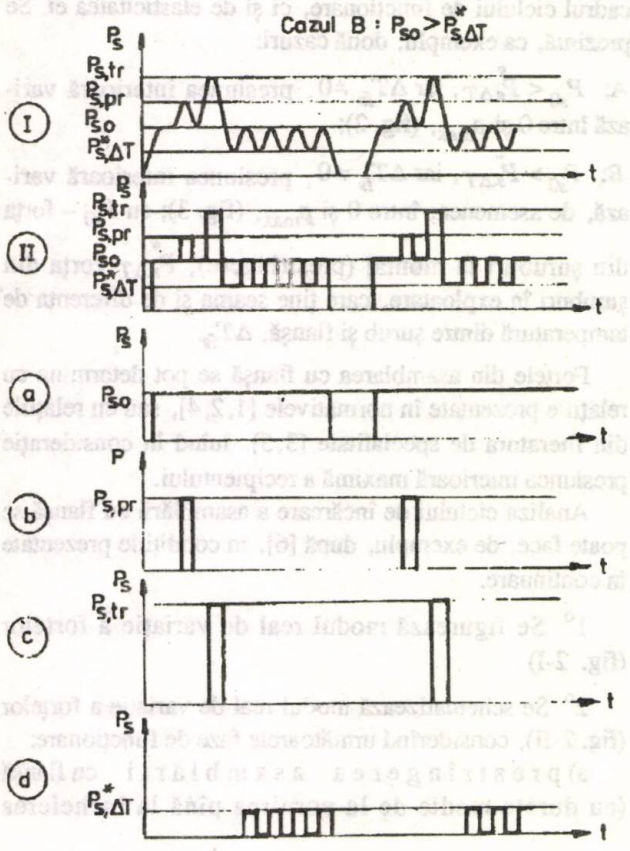


Fig. 3 Ciclul de funcţionare a unei asamblări cu flanşă, cazul *B*: $P_{s0} < P^{*}_{s,\Delta T}$; I - ciclul real, II-ciclul schematizat, *a* - prestrîngere, *b* - proba hidraulică, *c* - regim tranzitoriu, *d* - funcţionare.

funcţionării recipientului şi desfacerea asamblării cu flanşă, în care $P_{s0} < P^{*}_{s,\Delta T}$, $T = 0$ (fig. 2-*a*), T - temperatura de lucru;

b) p r o b ă d e p r e s i u n e $P_{s,pr}\,(T = T_0)$ se aplică la începutul fiecărui ciclu de funcţionare (fig. .2-*b*), T_0 - temperatura de montaj;

c) r e g i m t r a n z i t o r i u, $P_{s,tr}\,(\Delta T_{fs} \neq 0,\ T > T_0)$ apare la începutul şi sfîrşitul fiecărui ciclu de funcţionare (fig. 2-*c*);

d) e x p l o a t a r e, în care presiunea înregistrează *n* variaţii între o valoare maximă, (p_{max}) şi una minimă, zero (fig. 2-*d*).

3° Durata fiecărei faze de funcţionare, din ciclul schematizat, corespunde duratei medii de pe diagrama reală de variaţie a forţelor.

În figura 3 este prezentat cazul în care $P_{so} > P^{*}_{s,\Delta T}$ şi anume, ciclul real I, schematizarea ciclului real II şi cele patru faze: prestrîngerea asamblării *a*, proba de presiune *b*, regimul tranzitoriu *c* şi cel de exploatare *d*.

2. Determinarea tensiunilor în elementele metalice ale asamblărilor cu flanşe

Aşa cum s-a mai arătat, elementele metalice ale asamblării cu flanşă, care vor fi verificate la *OOC* sînt: îmbinarea sudată dintre talerul flanşei şi corpul recipientului şi şuruburile sau prezoanele. Astfel, se determină tensiunile în aceste elemente pentru fiecare fază de funcţionare (prestrîngere, probă de presiune, regim tranzitoriu, exploatare), stabilindu-se t e n s i u n e a m a x i m ă ş i m i n i m ă pentru fiecare fază.

În cazul îmbinării sudate, pentru stabilirea tensiunilor se utilizează teoria învelişurilor, cu luarea în consideraţie a momentelor încovoietoare [3,5], sau se pot utiliza date obţinute experimental, prin măsurători tensiometrice [7].

În ceea ce priveşte şuruburile (prezoanele), acestea sînt solicitate în principal la întindere [3,5]. Se pot lua însă în consideraţie şi solicitările suplimentare ale şuruburilor, răsucire la prestrîngere (dacă este cazul, adică prestrîngerea nu se face hidraulic) şi încovoiere, datorită rotaţiei talerelor celor două flanşe în celelalte faze de funcţionare [8].

3. Determinarea durabilităţii asamblării cu flanşă

1. Durabilitatea îmbinării sudate dintre talerul flanşei şi corpul recipientului

Etapele parcurse în vederea stabilirii durabilităţii îmbinării sudate, specificate anterior, sînt următoarele:

a) se stabilesc tensiunile maximă şi minimă pentru fiecare fază a ciclului de funcţionare*;

b) se stabilesc amplitudinea tensiunii, σ_a şi tensiunea medie, σ_m, în fiecare fază de funcţionare.

c) se determină influenţa diferiţilor factori constructivi şi funcţionali asupra comportării la *OOC* a îmbinării sudate, prin modificarea valorilor amplitudinii tensiunii şi tensiunii medii, de la punctul b:

c.1) execuţia şi controlul îmbinării sudate, se iau în consideraţie prin amplificarea valorilor σ_a şi σ_m cu coeficientul f_k cu valori cuprinse între:

$$1,6 \leq 2,1 \log N_{admis} + 0,79 \leq 2,1 \qquad (3.1)$$

recomandate în [9] pentru îmbinarea sudată corp cilindric-flanşă plată. N_{admis} este numărul de cicluri admisibil;

$$\sigma_{a,k} = f_k \cdot \sigma_a \ ; \ \sigma_{m,k} = f_k \cdot \sigma_m \qquad (3.2)$$

*Starea de tensiuni trebuie să cuprindă: tensiunile nominale (membrană), tensiunile suplimentare în zonele cu concentratori de tensiuni, efectul distribuţiei neuniforme a temperaturii etc.

c.2) efectul rugozității suprafeței, se consideră prin amplificarea valorii σ_a cu un coeficient f_R, care se poate calcula tot după [9]:

$$f_R = 1 - 4{,}6 \cdot \sigma_r + 2{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_r \cdot \log N_{admis} \qquad (3.3)$$

relația în care σ_r este rezistența de rupere a materialului;

c.3) efectul tensiunii medii, se ia în considerație astfel [9]:

-în cazul în care amplitudinea tensiunilor $\sigma_a < \sigma_c^T$, cu σ_c^T limita de curgere a materialului de construcție:

$$\sigma_{a,red} = \frac{\sigma_a}{1 - \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_r}\right)^2} \qquad (3.4)$$

-în cazul $\sigma_a > \sigma_c^T$, în relația anterioară, se înlocuiește σ_m cu:

$$\sigma_{m,red} = \sigma_c^T - \sigma_a \qquad (3.5)$$

iar relația (3.4) devine:

$$\sigma_{a,red} = \frac{\sigma_a}{1 - \left(\frac{\sigma_c^T - \sigma_a}{\sigma_r}\right)^2} \qquad (3.6)$$

c.4) influența temperaturii poate fi luată în considerație prin intermediul factorului de micșorare a durabilității, f_T [9]:

$$f_T = 1{,}03 - 1{,}5 \cdot 10^{-4}\, T - 1{,}5 \cdot 10^{-6}\, T^2 \qquad (3.7)$$

relație, care se aplică materialelor metalice în domeniul $100^\circ \le T \le 400^\circ$ C, cu T-temperatura maximă de funcționare, iar amplitudinea tensiunii este acum:

$$\sigma_{aT} = \frac{\sigma_a}{f_T} \qquad (3.8)$$

c. 5) relația pentru determinarea amplitudinii de calcul a tensiunii ciclului (σ_{ac}), pentru care se iau în considerație factorii c.1-c.4 este:

-în cazul $\sigma_a < \sigma_c^T$

$$\sigma_{ac} = \frac{f_k \cdot f_R \cdot \sigma_a}{f_T\left[1 - \left(\frac{f_k \cdot \sigma_m}{\sigma_r}\right)^2\right]} \qquad (3.9)$$

-în cazul $\sigma_a > \sigma_c^T$

$$\sigma_{ac} = \frac{f_k \cdot f_R \cdot \sigma_a}{f_T\left[1 - \left(\frac{\sigma_c^T - f_k \cdot \sigma_a}{\sigma_r}\right)^2\right]} \qquad (3.10)$$

d) Stabilirea durabilității îmbinării sudate, adică a numărului de cicluri pînă la rupere și admisibil, pentru fiecare fază de funcționare, la o amplitudine a tensiunilor cunoscută:

d.1) în cazul $\sigma_{ac} > \sigma_c^T$ se aplică relația de mai jos, din care se determină numărul de cicluri pînă la rupere, N_r, pentru fiecare fază de funcționare (montaj, probă de presiune, regim tranzitoriu, exploatare) [11]:

$$(\sigma_{ac})^{\frac{2}{m+1}} = \frac{3.5 \cdot \sigma_r}{\sigma_c^{\frac{m-1}{m+1}} \cdot N_r^{0.12}} + \frac{E^T \left(\ln \frac{100}{100 - \psi_r^T}\right)^{0.6}}{\sigma_c^{\frac{m-1}{m+1}} \cdot N_r^{0.6}} \qquad (3.11)$$

în care σ_r - rezistența de rupere, σ_c - limita de curgere, E^T - modulul de elasticitate, Ψ_r^T - gîtuirea la rupere, toate la temperatura de calcul T, m - coeficientul de ecruisare a materialului,

$$m = \frac{0.75 \cdot \log\left(S_k / \sigma_{0.2}\right)}{\log\left[\frac{1}{\left(\sigma_{0.2} / E^T\right) + 0.2 \cdot 10^{-2}} + \ln \frac{100}{100 - \psi_r^T}\right]} \qquad (3.12)$$

cu $S_k = \sigma_r(1+1{,}4\Psi_r^T)$, rezistența de rupere și $\sigma_{0,2}$ - limita convențională de curgere;

d.2) în cazul $\sigma_{-1} < \sigma_{ac} < \sigma_c^T$ se aplică relația [5]:

$$\Delta\varepsilon_e = \frac{3.5 \cdot \sigma_r}{E^T} \cdot N_r^{-0.12} \qquad (3.13)$$

cu $\Delta\varepsilon_e$ -amplitudinea deformației elastice, în zonele analizate, din care rezultă $\Delta\varepsilon_e \cdot E^T = 3{,}5 \cdot \sigma_r \cdot N_r^{-0.12}$ sau relația:

$$\sigma_{ac} = 3.5 \cdot \sigma_r \cdot N_r^{-0.12} \qquad (3.14)$$

cu ajutorul căreia se stabilește N_r, pentru acest domeniu;

d.3) în cazul $\sigma_{ac} < \sigma_{-1}$, se consideră $N_r = 10^7$ cicluri.

e) Numărul de cicluri de sarcină admisibil, pentru partea metalică, se determină cu relaţia:

$$N_{admis} = \frac{N_r}{c_N} \qquad (3.15)$$

cu $c_N = 10$ [6,9], c_N - coeficientul de siguranţă la *OOC*.

Observaţie

Numărul de cicluri admisibil va fi mai mic în cazul în care recipientul funcţionează în medii corosive:

$$N_{admis,\,c} = N_{admis}\left(1 - \beta_c\right) \qquad (3.16)$$

relaţie în care β_c se determină după [10]. Acelaşi lucru se întîmplă în cazul în care recipientul lucrează la temperaturi ridicate sau în anumite porţiuni ale acestuia se dezvoltă deformaţii plastice remanente [10].

f) Însumarea degradărilor pentru toate fazele de funcţionare (montaj, probă, regim tranzitoriu, exploatare) se face în ipoteza Palmgren-Langer-Miner (PLM) [6,9,10]:

$$\sum_{i=1}^{k} \frac{n_i}{N_i} \cdot c_N \leq d \qquad (3.17)$$

teoretic $d = 1$, practic $d \cong 0,6$; i este faza de funcţionare, n_i - numărul de cicluri de funcţionare în condiţiile de solicitare ale fazei i; c_N - coeficientul de siguranţă faţă de numărul de cicluri pînă la rupere, N_i - numărul de cicluri pînă la rupere în condiţiile fazei i.

2.Durabilitatea şuruburilor (prezoanelor)

a. Se stabilesc tensiunile în şuruburile (prezoanele) asamblării cu flanşe în cele patru faze de funcţionare: prestrîngere, probă de presiune, regim tranzitoriu, exploatare, luîndu-se în consideraţie solicitarea principală (întindere), cît şi solicitările suplimentare, care apar în diferite faze, răsucire la prestrîngere şi încovoiere, datorită rotaţiei talerului flanşei.

b. Se stabilesc amplitudinea tensiunilor şi tensiunea medie pentru fiecare fază de funcţionare

$$\sigma_a = 0,5\left(\sigma_{max} - \sigma_{min}\right);\ \sigma_m = 0,5\left(\sigma_{max} + \sigma_{min}\right)$$

c. Se stabileşte influenţa factorilor constructivi şi funcţionali asupra comportării la *OOC* a şuruburilor, prin modificarea valorii amplitudinii şi tensiunii medii, pentru fiecare fază de funcţionare:

c.1)factorul care ţine seama de forma constructivă a elementului considerat, f_k: se recomandă $f_k = 3$, pentru şuruburi şi $f_k = 2$, pentru prezoane [10];

c.2)factorul care ţine seama de calitatea suprafeţei:

$$f_R = 1 - 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_r + 2,3 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_r \cdot \log N_{admis} \qquad (3.18)$$

cu σ_r - rezistenţa la rupere a materialului,

c.3) efectul temperaturii va fi considerat ca la 3.1, pct. c.4.

d. Se stabileşte amplitudinea de calcul a tensiunilor, pentru fiecare fază de funcţionare (σ_{ac}) a şuruburilor (prezoanelor) luînd în consideraţie factorii de mai sus:

$$2 \cdot \sigma_{ac} = \frac{2 f_k \cdot f_R \cdot \sigma_a}{f_T\left[1 - \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_r}\right)^2\right]}, \text{ pentru } \sigma_a < \sigma_c^T \qquad (3.19)$$

$$2 \cdot \sigma_{ac} = \frac{2 \cdot f_k \cdot f_R \cdot \sigma_a}{f_T\left[1 - \left(\frac{\sigma_c^T - \sigma_a}{\sigma_r}\right)^2\right]}, \text{ pentru } \sigma_a > \sigma_c^T \qquad (3.20)$$

e) Stabilirea numărului de cicluri pînă la rupere se face cu relaţiile (3.11) şi (3.14), iar numărul de cicluri admisibil de funcţionare:

$$N_{admis} = \frac{N_r}{c_N} \qquad (3.21)$$

cu $c_N = 3$, coeficientul de siguranţă la *OOC* [10].

f. Însumarea degradărilor pentru cele patru faze de funcţionare, se face cu relaţia (3.17) prezentată.

3. Durabilitatea garniturii din marsit

a) Numărul de cicluri pînă la pierderea etanşeităţii garniturilor, solicitate la presiune interioară pulsatoare, la temperatura de 20° C, se determină cu relaţia [11]:

$$N = \left(4.92 \cdot \frac{A_e}{A_i} \cdot \frac{1}{\Delta p}\right)^{1/0.443} \qquad (3.22)$$

Relaţia se aplică asamblărilor cu flanşe, înlocuind raportul A_e / A_i în felul următor:

$$\frac{A_e}{A_i} = \frac{0.25 \cdot \left(D_{eg}^2 - D_{ig}^2\right)}{\pi \cdot D_{ig} \cdot h_g} \qquad (3.23)$$

în care D_{eg}, D_{ig}, sînt diametrul exterior, respectiv interior al garniturii, h_g - grosimea garniturii.

b) Numărul de cicluri pînă la pierderea etanşeităţii pentru garnituri din marsit solicitate la presiune interioară pulsatoare şi temperaturi între 100-200° C se stabileşte cu relaţia:

$$N^T = f_{Tg} \cdot N \qquad (3.24)$$

relaţie în care N este dat de relaţia (3.22) completată cu factorul de micşorare a durabilităţii, f_{Tg}, calculat cu relaţia [11]:

$$f_{Tg} = 1,169 - 8,25\ 10^{-3} \cdot T - 3,14 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \qquad (3.25)$$

cu T - temperatura maximă de lucru în [°C].

c) Numărul de cicluri admisibil pînă la pierderea etanşeităţii, se determină astfel:

$$N_{admis} = \frac{N}{c_{NE} \cdot c_R} \text{ sau } N_{admis} = \frac{N^T}{c_{NE} \cdot c_R} \qquad (3.26)$$

cu $c_{NE} = 5$ coeficientul de siguranţă la pierderea etanşeităţii şi $c_R = 1,371$ coeficientul de risc, pentru o probabilitate de pierdere a etanşeităţii garniturii $P_A = 0,01\%$ [9].

4. Concluzii

Metodica prezentată oferă posibilitatea stabilirii din faza de proiectare a durabilităţii la *OOC* a elementelor componente ale asamblării cu flanşă. Este vorba de antecalculul duratei de utilizare atît pentru elementele metalice, cît şi pentru garnitura nemetalică. La expirarea termenelor prescrise pe baza calculului de durabilitate, se vor lua măsurile ce se impun.

O atenţie deosebită trebuie acordată schimbării garniturii de etanşare, după perioada antecalculată, evitîndu-se astfel scăparea substanţelor şi poluarea mediului înconjurător.

Notaţii

A_e - aria exterioară a garniturii, m^2;

A_i - aria interioară a garniturii, m^2;

D_{eg} - diametrul exterior al garniturii, m;

D_{ig} - diametrul interior al garniturii, m;

E^T - modul de elasticitate la temperatura T, MPa;

N - număr de cicluri de funcţionare;

N_{admis} - numărul de cicluri admisibil;

N_r - numărul de cicluri pînă la rupere;

P_A - probabilitatea de avarie;

$P_{s,pr}$ - forţa din şuruburi la proba de presiune, MN;

$P_{s,tr}$ - forţa din şuruburi în regim tranzitoriu, MN;

$P^*_{s,\Delta T}$ - forţa din şuruburi în exploatare, MN;

S_K - rezistenţa reală de rupere, MPa;

T_0 - temperatura de montaj, °C;

T - temperatura de lucru, °C;

c_N - coeficient de siguranţă la durabilitate;

c_R - coeficient de risc;

f_k - factorul de influenţă al formei constructive;

f_R - factorul de influenţă al rugozităţii;

f_T - factorul de influenţă al temperaturii;

h_g - grosimea garniturii, m;

m - factorul de ecruisare al materialului;

n_i - număr de cicluri de funcţionare în condiţiile ciclului i;

p - presiune de lucru, MPa;

Δp - variaţia presiunii, MPa;

p_{max} - presiunea maximă, MPa;

p_{min} - presiunea minimă, MPa;

β_c - coeficientul de micşorare a durabilităţii în medii corosive;

γ - coeficientul de elasticitate al asamblării cu flanşă;

$\Delta\varepsilon_e$ - amplitudinea deformaţiei elastice;

σ_a -amplitudinea tensiunii, MPa;

σ_m -tensiunea medie, MPa;

σ_r -rezistenţa de rupere, MPa;

σ_c^T -limita de curgere la temperatura T, MPa;

$\sigma_{0,2}$ -limita de curgere convenţională, MPa;

σ_{-1} -rezistenţa la oboseală, MPa;

σ_{max} -tensiunea maximă, MPa;

σ_{min} -tensiunea minimă, MPa;

Ψ_r^T -gîtuirea la rupere la temperatura T, %.

Bibliografie

1. x x x TGL-32903/13, dec. 1983 - Norme şi metode de calcul pentru flanşe.
2. x x x Standard CAER - proiect, aprilie 1985, Norme şi metode pentru calculul asamblărilor cu flanşe.
3. RENERT, M., Calculul şi construcţia utilajului chimic, I, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971.
4. x x x Prescripţii tehnice pentru proiectarea, execuţia, instalarea, exploatarea, repararea şi verificarea recipientelor stabile sub presiune, C4-83, Colecţia ISCIR, Bucureşti, 1984.
5. JINESCU, V.V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, II şi III, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, 1989.
6. x x x GOST-25859-83, Normî i metodî rasceta na procinosti pri maloţiclovîh nagruzkah.
7. IATAN, R., PĂUNESCU, M. şi, TACĂ, C., Studiu experimental al tensiunilor în îmbinarea corp cilindric-flanşă plată, (comunicare), Al IV-lea simpozion naţional de tensometrie, 24-27 sept., Braşov, 1986.
8. MANEA, Gh., Organe de maşini, vol.I, Ed Tehnică, Bucureşti, 1970.
9. x x x AD-Merkblatt S2, Berechnung auf Schwingbeanspruchung, sept. 1981.
10. MAHUTOV, H.A., red. Procinosti construcţii pri maloţiklovom nagrujenii, Ed. Nauka, Moscova, 1983.
11. PĂUNESCU, M., Comportarea îmbinărilor cu flanşe ale recipientelor sub presiune la oboseală la număr redus de cicluri cu presiuni mici şi mijlocii, Teză de doctorat, I.P.B. Bucureşti, 1989.

Intrat în redacţie: 11.XII.1990

MIHAI V. POPA

Coroziunea unor oţeluri în apă saturată cu hidrogen sulfurat

CZ : 620.192.25 : 546.221

This study is meant to test the corrosion resistance, both local and general of certain metallic meterials in hydrogen sulphide saturated water. Tests were performed at 35° C and 100-110° C on carbon steels OLT-35, OL K-4, OL 37-2K, OL 37-3K, OL 37-4K on the stainless steels W.I.4301, W.I.4306, W.I.4541, W.I.4571 and their weldings, as well as on the MONEL-400 alloy.

Coroziunea oţelurilor, în medii ce conţin hidrogen sulfurat, este un fenomen complex, ce implică atît un atac general cît mai ales unul localizat al materialului metalic. Cunoscut fiind faptul că, procesele de coroziune localizată pot provoca explozia vaselor sub presiune, a conductelor sau a diverselor instalaţii industriale, cercetările asupra condiţiilor de producere a acestor procese corosive, precum şi mijloacele de combatere sau evitare a acestora, îşi găsesc din ce în ce mai mult justificarea lor.

Fenomenele de coroziune localizată sînt complexe prin factorii, care intervin în apariţia şi dezvoltarea lor. Aceşti factori provin pe de o parte de la metal (structură, compoziţie, tratament termic, starea suprafeţei, tensiunea mecanică, rezistenţă mecanică, prelucrare mecanică), iar pe de altă parte de la mediu corosiv (temperatură, concentraţie, *p*H, viteza de curgere a soluţiei). Din acest punct de vedere, coroziunea în mediul ce conţine hidrogen sulfurat este deosebită, datorită corosivităţii mari a acestuia. Coroziunea localizată implică două faze distincte ale procesului corosiv: iniţierea procesului şi propagarea acestuia. În prezenţa şi a unor tensiuni mecanice în mediul ce conţine hidrogen sulfurat - S.S.C. (Sulphide Stress Corosion) - diferenţa în timp între iniţierea procesului corosiv şi propagarea acestuia cu rezultatul final - fracturarea metalică - poate fi adesea de ordinul minutelor, orelor sau zilelor. Efectul tensiunii mecanice într-un astfel de proces este de accelerare a penetrării mediului corosiv în reţeaua metalică, ca urmare adeseori a apariţiei coroziunii localizate (crevasă, pitting). Penetrarea mediului corosiv în reţeaua metalică se produce pînă cînd metalul rămas neatacat nu mai este capabil să suporte sarcina mecanică aplicată, producîndu-se fracturarea metalică.

În prezenţa apei, hidrogenul sulfurat se dizolvă, obţinîndu-se saturarea soluţiei la *p*H = 4,3, avînd loc şi disocierea:

$$H_2S \longrightarrow H^+ + HS^- \quad (1)$$

$$HS^- \longrightarrow H^+ + S^{2-} \quad (2)$$

Prezenţa unui oţel într-un astfel de mediu (apă saturată cu hidrogen sulfurat), duce în urma reacţiei între ionii Fe^{2+} şi $HS^- + S^{2-}$, la formarea de precipitate (sulfuri de fier), a căror natură variază în funcţie de *p*H-ul soluţiei şi de impurităţile acesteia: bioxid de carbon, clorură de sodiu, oxigen dizolvat [1]. Au fost identificate atît în condiţii industriale, cît şi în laborator, următoarele tipuri de sulfuri, ce se formează în sistemul oţel/apă saturată cu hidrogen sulfurat [2,3]:

- mackinawită: Fe_9S_8 - tetragonală;
- troilită: FeS - hexagonală;
- sulfură cubică de fier: FeS - cubică;
- greigită: Fe_3S_4 - cubic spinel;
- marcasită: FeS_2 - ortorombică;
- pirotită: Fe_7S_8 - hexagonală sau monochimică;
- pirită: FeS_2 - cubică;

Dr. chim. MIHAI V. POPA, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică – Bucureşti

- lacquită: Fe_2S_3 - cubică.

Funcţionarea cuplurilor FeS-Fe la suprafaţa metalică, permite crearea unei "atmosfere" de protoni, rezultată din reacţia catodică de descărcare a hidrogenului [1], ce se concentrează în apropierea stratului dublu Fe - dipoli de apă. O parte a acestei "atmosfere" penetrează reţeaua metalică ducînd la formarea fie de hidrogen molecular [4], fie de metan [5], care creează structural o presiune internă ridicată, conducînd la fisurarea inter sau transgranulară a reţelei metalice. Iniţierea acestor fisuri are loc subsuperficial, iar propagarea lor are loc discontinuu şi perpendicular pe tensiunea mecanică aplicată sau reziduală a materialului metalic. Cînd aceste fisuri se dezvoltă aproape de suprafaţa metalică, apar pe aceasta "băşici" (blister), fenomenul fiind cunoscut ca blistering (băşicare). Deci, iniţierea fisurii are loc în urma unui atac localizat, ca urmare a dizolvării componenţilor mai puţini nobili din aliaj (centrii anodici de coroziune) de către mediul corosiv, iar propagarea fisurii se datoreşte penetrării în material a hidrogenului (cu formare fie de hidrogen molecular, fie de metan), sau a produşilor de coroziune, sub acţiunea tensiunii mecanice. Deci, propagarea fisurii este funcţie de natura mediului corosiv şi în special de cea a materialului metalic. De aici posibilitatea ca o fisură odată iniţiată, să se poată propaga prin metal într-un timp foarte scurt (de ordinul minutelor sau orelor), sau mai îndelungat (zile sau luni). Este de menţionat că timpul de propagare al fisurilor într-un material metalic este foarte dificil, dacă nu chiar imposibil de prevăzut. Deci, fracturarea metalică cauzată de un proces ca *S.S.C.* al oţelurilor este urmarea nedepistării la timp, prin metode ultrasonice sau fractografice nedestructive, ale fisurilor metalice structurale ale materialelor.

Prin faptul că, hidrogenul este absorbit în reţeaua metalică în urma procesului *S.S.C.*, ducînd la fragilizarea acesteia, deci la deteriorarea proprietăţilor mecanice ale oţelului, apare slaba acţiune protectoare anticorosivă a peliculei de sulfură de fier - procesul de coroziune al reacţiei dintre fier şi apa saturată cu hidrogen sulfurat.

Practic, sulfurile de fier formate superficial pe oţel în mediul apă saturată cu hidrogen sulfurat nu sînt o barieră în calea penetrării hidrogenului din mediu, ele fiind însă posibil o barieră la acţiunea oxigenului. Astfel, majoritatea sulfurilor formate superficial pe oţel în mediul de apă saturată cu hidrogen sulfurat sînt foarte reactive în prezenţa de oxigen, ducînd la formarea, fie a oxidului negru de fier, fie a oxidului roşu de fier, conform reacţiilor:

$$6FeS + O_2 + 6H_2O \longrightarrow 2Fe_3O_4 + 6H_2S \quad (3)$$

$$4Fe_3O_4 + O_2 + 18H_2O \longrightarrow 6Fe_2O_3 \cdot 3H_2O \quad (4)$$

Deci în sistemul oţel/apă saturată cu hidrogen sulfurat, dacă oxigenul nu poate fi eliminat complet din sistem şi mai mult, în momentul reviziei instalaţiilor industriale nu se poate evita contactul cu oxigenul atmosferic, este de dorit formarea unei pelicule superficiale pe oţel a unor sulfuri stabile la acţiunea oxigenului: pirita sau pirotita. Aceste sulfuri sînt stabile la contactul cu oxigenul şi deci nu contribuie la transportul fierului în procesul industrial eliminînd astfel posibilitatea obturării conductelor, pompelor filtrelor sau altor componente industriale şi mai mult aceste sulfuri au şi o acţiune slab protectoare în procesul *SSC*.

Această lucrare a avut ca scop, testarea pe de o parte a o serie de oţeluri carbon sau inoxidabile şi suduri ale acestora din punct de vedere al rezistenţei la procesul S.S.C., iar pe de altă parte posibilitatea realizării superficiale a piritei sau pirotitei pe astfel de oţeluri, în scopul protecţiei acestor oţeluri contra acţiunii oxigenului, pentru micşorarea atît a transportului fierului în sistem cît şi a acţiunii de penetrare a hidrogenului în reţeaua metalică.

Partea experimentală

Testele de coroziune au fost efectuate pe cîteva tipuri de oţel carbon (OLT-38, OLK-4, OL.37-2K, OL.37-3K, OL-37-4K), oţel inoxidabil (W.1.4301, W.1.4306, W.1.4541; W.1.4571) şi pe aliajul Monel-400, a căror compoziţie este redată în tabelul 1.

Tipurile de oţeluri folosite în probele sudate au fost: W.1.4301 / W.1.4301; W.1.4306 / W.1.4306; W.1.4541 / W.1.4541; W.1.4571 / W.1.4571.

Probele metalice folosite în determinări au fost sub formă de plăci cu dimensiunile 20x50x2 mm. Înaintea fiecărei determinări probele metalice au fost şlefuite mecanic pe hîrtie metalografică (pînă la granulaţie de maxim 800), degresate în benzen la fierbere (timp de 5 min) şi decapate apoi la 80° C într-un amestec nitrofluoric (100 mL HNO_3 + 30 mL HF + 870 mL apă). După decapare, produşii de coroziune rezultaţi au fost îndepărtaţi mecanic, după care probele au fost degresate cu benzen şi uscate cu acetonă, la temperatura camerei.

Toate determinările au fost efectuate prin metoda gravimetrică, iar eventualele fisuri apărute în structura metalică, ca urmare a atacului corosiv, au fost studiate prin microscopie metalografică, cu un microscop metalografic tip IOR, la măriri de x 220. Determinările de rezistenţă la coroziune s-au efectuat într-o instalaţie micropilot la temperaturile de 35° C şi 100-110° C în mediul de apă saturată cu H_2S. De menţionat că, fractografiile obţinute în studiile metalografice s-au efectuat pe probele supuse coroziunii mediului amintit, în urma unui atac al suprafeţei, fie cu apă regală, pentru observarea microstructurii eşantioanelor de oţel inoxidabil, fie cu nital 2% pentru probele de oţel carbon.

Pregătirea probelor sudate şi studierea microscopică a lor s-a efectuat ca în cazul celor nesudate.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A OŢELURILOR STUDIATE

Tip de oţel	Compoziţia chimică, %									
	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo	S	Ti	Cu
OLT – 35	0,16	0,35	0,40	0,040	–	–	–	0,045	–	–
OLK – 4	0,20	0,35	0,70	–	–	–	–	–	–	–
OL37 – 2K	0,20	0,40	0,85	0,055	–	–	–	0,055	–	–
OL37 – 3K	0,190	0,40	0,85	0,050	–	–	–	0,050	–	–
OL37 – 4K	0,190	0,40	0,85	0,045	–	–	–	0,045	–	–
W.l. 4301	0,019	0,26	1,66	0,028	17,78	9,53	–	0,005	–	–
W.l. 4306	0,017	0,58	1,01	0,026	18,38	10,05	–	0,009	–	–
W.l. 4541	0,090	0,50	1,25	0,031	17,24	10,45	–	0,015	0,59	–
W.l. 4571	0,045	0,62	1,86	0,040	17,30	10,65	2,15	0,024	0,25	–
MONEL – 400	–	–	1,00	–	–	Rest	–	–	–	31,50

Rezultate şi discuţii

Rezultatele experimentale privind vitezele de coroziune ale materialelor metalice studiate, în apă saturată cu hidrogen sulfurat, la temperaturile de 35° C şi 100-110° C sînt redate în tabelul 2, atît prin indicele gravimetric K^- (mg / dm^2 / zi), cît şi prin indicele de penetraţie *p* (mm/cm).

Din datele prezentate, se observă că:

- oţelurile carbon şi aliajul Monel -400 au vitezele de coroziune de două sau chiar trei ordine de mărime mai mult decît a oţelurilor inoxidabile;

- vitezele de coroziune la 100-110° C sînt în general mai mici decît cele la 35° C, excepţie făcînd aliajul Monel -400 şi oţelurile inoxidabile W.1.4301 şi W.1.4306;

- stratul de sulfură, format superficial pe materialul metalic studiat, are o mai bună protecţie asupra coroziunii în apă saturată cu hidrogen sulfurat la temperaturi mai ridicate (100-110° C) decît la 35° C;

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND VITEZA DE COROZIUNE A MATERIALELOR TESTATE ÎN APĂ SATURATĂ CU HIDROGEN SULFURAT

Tip de aliaj	35° C		100 – 110° C	
	K^-, mg/dm^2·zi	P_i mm/an	K^-, mg/dm^2·zi	P_i mm/an
OLT – 35	174,470	0,8091	94,810	0,4195
OLK – 4	74,912	0,3474	55,930	0,2594
OL37 – 2K	192,370	0,8921	62,790	0,2912
OL37 – 3K	76,120	0,3530	54,510	0,2528
OL37 – 4K	70,010	0,3247	50,916	0,2361
W.l. 4301	3,211	0,0148	6,883	0,0317
W.l. 4306	0,478	0,0220	0,445	0,0020
W.l. 4541	0,751	0,0346	0,863	0,0040
W.l. 4571	1,861	0,0086	0,433	0,0020
MONEL – 400	1,608	0,0074	63,740	0,2956

- oţelul inoxidabil W.1.4306 are cea mai bună rezistenţă la coroziune generală în apă saturată cu hidrogen sulfurat.

Studiile de microscopie metalografică efectuate pe materialele metalice au arătat prezenţa de fisuri structurale, ceea ce indică o fragilizare prin hidrogen a materialului supus fenomenului *S.S.C.*

Se poate trage concluzia generală că, apariţia fisurilor, în sudură sau în zona limită a sudurii, face ca absolut necesar tratamentele termice postsudură pentru reducerea sensibilităţii la fisurare a acestor zone. Este de remarcat că, însăşi oţelul inoxidabil W.1.4306 cît şi sudura W.1.4306/W.1.4306 suferă un atac prin *S.S.C.*, cu toate că determinările gravimetrice îl indicau ca cel mai rezistent material la atacul general al mediului: apă saturată cu hidrogen sulfurat.

După cum s-a arătat anterior, stratul de sulfură format superficial pe materialul metalic are o mai bună protecţie asupra coroziunii generale, la temperaturi mai ridicate (100-110° C), decît la 35° C. Aceasta a condus, conform şi celor prezentate în partea introductivă, la încercarea de protecţie a materialelor metalice prin obţinerea, pe suprafaţa metalică a piritei, sau pirotitei, sulfurile cele mai stabile la acţiunea oxigenului în mediul apă saturată cu hidrogen sulfurat. Încercările au condus la obţinerea acestor sulfuri la 130° sau 150° C în apă saturată cu hidrogen sulfurat la presiunea de 1,5 MPa şi timp de expunere 20-30 zile, [6,7].

Concluzii

Cercetările privind rezistenţa la coroziune a unor materiale metalice, în mediul de apă saturată cu hidrogen sulfurat, au condus la următoarele concluzii:

- Oţelurile carbon şi aliajul Monel -400 au o slabă rezistenţă la coroziune generală în mediul studiat, în comparaţie cu oţelurile inoxidabile testate. Dintre acestea, oţelul inoxidabil W.1.4306 are cea mai bună rezistenţă la coroziune generală în mediul de apă saturată cu hidrogen sulfurat.

- Vitezele de coroziune la temperaturile de 100-110° C sînt în general mai mici pentru materialele metalice studiate, excepţie făcînd doar Monel -400, W.1.4306 şi W.1.4301.

- Toate materialele metalice au suferit un atac localizat, fragilizare prin hidrogen, atît la temperatura de 35°C cît şi 100-110° C, care a condus la apariţia de fisuri intergranulare în structura metalică.

- Toate sudurile de tip oţel inox/oţel inox studiate au indicat fisuri în cordonul de sudură ca urmare a atacului corosiv al apei saturate cu hidrogen sulfurat, fapt ce indică absolut necesare tratamentele termice post-sudură pentru reducerea sensibilităţii la fisurare a acestor zone.

Notă:

Autorul pune la dispoziţia celor interesaţi fractografiile obţinute pentru materialele nesudate şi pentru materialele sudate, menţinute în mediu corosiv timp de aproximativ 1200 h.

Bibliografie

1. HERZOG, E., "3e Colloque de Metallurgie sur la Corrosion", Saclay, 1959, p. 217
2. BERNER, R.A., Science, **137**, 1962, p. .669, J. Geol.., **72**, 1964, p. .293.
3. MEDICIS, R.D., Science, **170**, 1970, p. 1191.
4. BASTIEN, P., "8e Colloque de Metallurgie", Presses Universitaires de France, Paris, 1965, p. 1
5. WEINER, L.C., Corrosion, **17**, 1961, p.137t
6. POPA, M.V., BEIZADEA, G, ROMAN, E. şi RADOVICI, O., Rev. Roumaine Chim., **37**, nr. 5, 1992, p. 637
7. POPA, M.V., ŞTEFĂNESCU, I., BEIZADEA, Gh., PECULEA, M., BECA, T., TURTUREANU, M., MIHAI, M., ROMAN, E. şi RADOVICI, O., Brevet RO 101759, 27 apr. 1990

Intrat în redacţie: 3 VI 1991

Cicluri biologice VI

Prezentarea structurilor materialelor ciclice plasate la nivelul molecular de structurare a biosistemelor furnizează unele informaţii, iar în unele situaţii chiar sugerează ce anume informaţii trebuiesc căutate pentru a stabili legile autostructurii biosistemelor. Prin existenţa lor, structurile chimice (deci şi cele ciclice) constituie condensări materiale de informaţie relativ uşor lizibilă (nu şi interpretabilă, sau mai exact, nu şi imediat, inteligibilă). De aici şi unitatea considerării lor ca surse de înţelegere a legilor edificării biosistemelor. Între aceste structuri materiale se realizează anumite corelaţii, unele strict determinate şi care, categoric, reprezintă o alegere. Identificarea criteriilor de alegere (raţiunea metabolică, de fapt) constituie scopul prim al studierii acestor relaţii de interconversie. În cadrul biosistemelor, între entităţile chimice (molecule) există relaţii de tip chimic însă orientate într-un mod particular şi foarte selectiv. Aceste secvenţe de reacţii sînt foarte variate şi au o anumită evoluţie (ca tot ce ţine de biosisteme, de altfel). Cum este şi firesc, cel puţin aşa cum se cunosc lucrurile din chimie, aceste secvenţe de reacţii pot adopta, în principiu, o dispoziţie lineară, una ramificată, una ciclică sau una intermediară. În cele ce urmează vor fi trecute în revistă unele dintre cele mai caracteristice secvenţe de reacţii ciclice (cicluri). Se vor considera atît ciclurile închise (sau propriu-zise), cît şi cele deschise (sau spirale sau imperfecte) prezentînd pe cît posibil situaţii metabolice dintre cele mai felurite, astfel încît să existe o anumită garanţie a generalităţii eventualelor concluzii pe care unele situaţii le-ar sugera.

Desfăşurarea evoluţiei biosistemelor, indiferent de nivelul considerat, presupune, în afara unui anumit caracter infinit (rezultat din caracterul veşnic schimbător al sistemelor abiotice faţă de care biosistemele au reacţii) şi un caracter finit derivat din posibilităţile limitate ale biosistemelor.

Acest caracter finit, mai ales sub aspect temporar, impune biosistemului obligaţia de a se defini pe sine însuşi ca unitate. Pentru acest motiv biosistemului îi sînt necesare perioade pentru refacerea identităţii. În general o fiinţă oarecare este, în momentul morţii diferită de cea din momentul naşterii. Totuşi, în condiţiuni normale în fiinţa muribundă se mai poate recunoaşte încă fiinţa de la naştere. Spunînd „în condiţiuni normale", se impune precizarea că lucrurile ar putea sta, cel puţin teoretic, şi altfel. Presupunînd că se va menţine viteza devierii aspectului fiinţei faţă de aspectul iniţial, şi că durata vieţii s-ar multiplica, să zicem cu factorul 100, este lesne de înţeles că (cel puţin în sistemul nostru de reprezentare) în momentul morţii, va fi absolut imposibil să mai recunoaştem organismul iniţial. Confruntat cu un număr de evenimente atît de mare, organismul va sfîrşi prin a ieşi din tiparele speciei, pierzîndu-şi total specificitatea. În lumina celor arătate, moartea unei fiinţe devine salvatoare împiedicînd-o să moară (adică să dispară ca element al speciei) şi dîndu-i posibilitatea de a-şi relua viaţa, sub forma unui succesor. Această primă ciclitate elementară, moarte-viaţă, este de fapt, originea celor mai multe dintre cele descoperite în lumea biosistemelor. Fenomenele pot fi regăsite la toate nivelele de structurare a biosistemelor, dar vor fi interpretabile, cu atît mai greu cu cît, va creşte gradul de complexitate al nivelului de structurare la care se va face referire.

Din acest motiv, al realizării clarităţii maxime, este preferabilă urmărirea fenomenelor ciclice la nivelul "simplu" al organizării moleculare a biosistemelor. Aceasta cu atît mai mult cu cît la acest nivel se operează, în esenţă, cu legile unei ştiinţe (pozitive) autentice - chimia - care lasă un spaţiu destul de restrîns populaţiilor de presupuneri, care se înmulţesc ameţitor odată cu considerarea unor nivele superioare de structurare a biosistemelor. În acord cu această lege a limitării unei specii la păstrarea conţinutului informaţional minim (tiparul speciei) se vor produce anumite fenomene periodice destinate întreţinerii funcţionării biosistemului. Cum unele procese egal de utile au caracter antagonic, complementarizarea lor (pentru a menţine unitatea) nu se poate realiza decît printr-o alternanţă, ceea ce duce de fapt tot la ciclitate.

Înaintea oricărei prezentări particulare a vreunui ciclu de procese (sau reacţii) biochimice, se impun cîteva observaţii generale şi care vor constitui totodată şi cadrul sistematic de tratare a acestor cicluri.

1. O primă trăsătură a oricărui ciclu de reacţii o constituie sensul desfăşurării sale. În acest sens ar putea să se facă afirmaţia că oricărui ciclu de reacţii i s-ar putea atribui nu unul ci două sensuri ţinînd seama de faptul că majoritatea proceselor enzimatice au ca obiect reacţii chimice reversibile. Acest lucru este valabil numai în mod foarte general şi în mod particular numai într-un număr relativ restrîns de situaţii. De cele mai multe ori însă, ciclul de reacţii are un sens bine determinat în raport cu procesul care face obiectul desfăşurării sale. Poate că cel mai util, dacă nu chiar cel mai corect, punct de vedere ar fi acela de a stabili sensul ciclului în funcţiune (sau în orice caz de al corela cu) de evoluţia gradului de complexitate a substratului. Căci un anumit substrat care în decursul procesului ciclic suferă o serie de modificări structurale succesive are să urce sau să coboare o scară a ridicării complexităţii sale structurale pînă la un punct în care, de regulă, urmează o cădere la nivelul iniţial şi apoi reluarea procesului. De aceea formularea proceselor ciclice în toate schemele biochimice, folosind pentru transformări săgeţi amficefale, nu are decît un sens filozofic general destinat să atragă atenţia asupra faptului că mai ales în biochimie, nici un sens de reacţie nu trebuie considerat absolut. Totuşi, din examinarea unui mare număr de asemenea procese ciclice se desprinde constatarea că, în general, sensul unui ciclu (atunci cînd nu este un ciclu catabolic) este dat de creşterea succesivă a complexităţii structurale a substratului.

2. O altă trăsătură caracteristică a oricărui ciclu de reacţie o constituie ceea ce în mod simplificator şi didactic s-ar putea numi semnul metabolic al ciclului. Aceasta, în mod matematic, ar conduce la concepţia că ciclurile biochimice ar putea avea semnul + sau -. Semnificaţia unui asemenea semn ar fi aceea a apartenenţei respectivului ciclu de transformări fie la categoria proceselor anabolice (biosintetizante), fie la categoria proceselor catabolice (biodegradative). O asemenea împărţire este nu numai didactică, dar are şi valoarea ca într-o reprezentare schematică, de ansamblu, să confere tabloului metabolic o relevanţă sporită. Ar mai fi totuşi de remarcat că un ciclu poate să aparţină în mod global unui anumit tip de metabolism, fiind prin urmare descris de unul din cele două semne, dar procesele care îl realizează să includă şi elemente ale celuilalt tip de metabolism.

În această privinţă, a semnului metabolic, se mai ridică şi chestiunea conexă a mobilului general a unui ciclu biochimic. În acest sens un ciclu biochimic poate produce o structură materială (şi în acest caz va consuma energie), poate elimina o structură materială (şi de asemenea va consuma energie) sau poate produce energie (şi va elimina materie sub formă de fragmente foarte mici).

3. Înţelegerea importanţei oricărui ciclu biochimic nu este posibilă fără a se considera, sau cel puţin a se încerca, încadrarea metabolică a proceselor sale constructive şi deci a sa ca unitate funcţională. În acest sens, deşi delimitările foarte nete nu sunt situaţia cea mai frecventă, se poate vorbi totuşi de cicluri biochimice care aparţin metabolismului glucidic, metabolismului acizilor carboxilici sau metabolismului aminoacizilor. Chiar şi aparenţa la două sau trei metabolisme a aceluiaşi ciclu este foarte interesantă. Cazul sintezei fenilalaninei sau tirozinei de exemplu (1) este unul în care se poate spune că cilcul de reacţii (un ciclu deschis) aparţine în mod egal metabolismului glucidic ca şi celui al acizilor carboxilici.

Numai în partea sa finală şi care de fapt se caracterizează prin reversibilitate (mai ales în situaţii patologice) acest ciclu de reacţii îşi manifestă apartenenţa la metabolismul aminoacizilor. S-ar putea spune mai curînd că este vorba despre punctul de contact al ciclului cu acest metabolism.

4. Trăsătura cea mai caracteristică a oricărui ciclu de reacţie o constituie însă reacţia pe care o "ciclizează", adică reacţia globală pe care o realizează, căci de regulă un ciclu descompune un proces oarecare în reacţii parţiale. În acest sens ar putea să se considere că oricare ciclu este un proces integrator, care însumează un număr de reacţii într-o anumită reacţie generală. Aceasta ar fi reacţia ciclului sau, "rezumatul" procesului şi fără îndoială că reprezentarea fiecărui ciclu ar cîştiga mult în expresivitate şi ar furniza o imagine mult mai precisă şi sugestivă dacă în spaţiul său central (atunci cînd reprezentarea grafică o permite) s-ar înscrie procesul global realizat.

În cele ce urmează va fi prezentată o asemenea manieră de reprezentare a proceselor ciclice (fig. 1).

Menţionînd aceste trăsături, care trebuiesc considerate în descrierea proceselor ciclice, trebuie să nu se omită însă un aspect a cărui importanţă este capitală pentru noi: felul în care un biosistem face descompunerea unui proces chimic în reacţii parţiale, căci acestea reprezintă opţiunea, punctul de vedere, sau concepţia biosistemului în raport cu procesul considerat.

Dar acest lucru, deosebit de important, nu ar avea decît o valoare parţială şi deci o relevanţă redusă, dacă nu ar fi completat cu un alt aspect, acela al evoluţiei respectivului proces, căci, dacă se va considera acest aspect, se va considera în mod implicit şi evoluţia respectivului concept al biosistemului considerat. Dacă pentru unele cicluri biochimice generale chestiunea ar putea să pară mai puţin interesantă, pentru cicluri biochimice asociate metabolismului unor taxoni particulari este cert că informaţia va fi de mare utilitate. În orice caz sensul cel mai semnificativ al oricărui ciclu biochimic se defineşte în primul rînd prin raportarea sa la intervalul taxonomic pe care îl acoperă. Ceva mai mult, o asemenea abordare a problemei conduce şi la o anumită preciziune a gîndirii noastre, căci obligă la stabilirea unor coordonate mai exacte în timp şi determină, aproape involuntar, stabilirea unor relaţii de ierarhizare între procesele metabolice realizate prin ciclizare. De exemplu între cele două cicluri Krebs (cel al acizilor tricarboxilici şi cel ureogen) se poate stabili o categorică relaţie în timp, dacă se va considera faptul elementar că primul răspunde necesităţii generale a multor vieţuitoare de a-şi obţine energia, în timp ce al doilea corespunde necesităţii unui grup mult mai restrîns (uricotelice) de a elimina NH_3 sub forma ureei şi care grup se plasează pe scara evoluţiei într-o poziţie relativ recentă.

În fine, avînd în vedere toate aceste consideraţiuni, se va încerca o prezentare a trei dintre cele mai caracteristice tipuri de cicluri biochimice tinzînd mai curînd spre o ilustrare exemplificativă decît exhaustivă. Un prim ciclu este ciclul, sau mai precis spira Lynen (2), care se găseşte în figura 1.

Acest ciclu se caracterizează, în primul rînd prin a nu fi un ciclu propriu-zis, sau mai exact vorbind prin a fi un ciclu imperfect sau un ciclu deschis. De fapt este vorba de un proces cu două coordonate, o coordonată ciclică şi una lineară, deci un proces spiral, de unde şi numele sub care este cunoscut: spirala Lynen.

Evident, vom reţine partea ciclică pentru prezentarea de faţă. În ceea ce priveşte sensul desfăşurării procesului, în această prezentare, a fost ales, în mod arbitrar, sensul pozitiv (adică biosintetic). Spunem că a fost ales, deoarece în această situaţie procesul este cunoscut ca putînd decurge în ambele sensuri, după cum organismul acumulează sau consumă energie. Este unul din cazurile în care problema reversibilităţii nu este o speculaţie teoretică, ci un mecanism concret, practic. Din punct de vedere al încadrării sale metabolice procesul face parte în mod integral şi induscutabil, din metabolismul acizilor carboxilici alifatici, cunoscut de obicei sub numele de metabolismul acizilor graşi. Este necesar să se facă această precizare, deoarece este vorba de acizi carboxilici alifatici de la CH_3COOH pînă la $C_{30}H_{61}$-COOH şi chiar mai mult, ceea ce face să apară la unii autori termeni ca acizi graşi pentru CH_3-COOH şi CH_3-CH_2-CH_2-COOH. Absurd! (Nu?). În figura 1 procesul este prezentat extrem de schematic, reducîndu-l în mod intenţionat la dimensiunile sale strict chimice şi eliminînd în mod deliberat "accesoriile" biochimice (formele de activare, intermediarii coenzimatici etc.).

Ciclul format dintr-o succesiune de 4 procese are după cum se observă o anumită simetrie materializată prin săgeţile amficefale punctate, procesele 2 şi 4 fiind hidrogenări.

Reacţia, care face obiectul ciclizării, este (aşa cum am propus) prezentată în interiorul ciclului. În această formă ciclul funcţionează după un mecanism deshidratant şi hidrogenat. Procesul prezentat este biosintetic, dar în mod fiziologic el poate funcţiona şi degradativ, fiind într-o asemenea variantă dehidrogenant şi hidratant. Reţinînd această formă a desfăşurării sale procesul prezintă o particularitate interesantă, aceea de a fi corelabil cu un alt proces ciclic cu sens +, şuntul (sau ciclul) glioxilatului în care apare, printre alte reacţii şi această reacţie (particulară în cazul ales aici) de condensare a doi moli de CH_3COOH.

În fine o a doua observaţie referitoare la desfăşurarea acestui proces are în vedere natura sa repetitivă pe coordonata lineară. În general, această sinteză se reia cu încă un mol de CH_3COOH astfel încît, după fiecare ciclu de reacţie, catena acidului carboxilic se elongheză cu doi atomi de carbon. Acest proces de elongaţie este limitat de mai mulţi factori. Unul dintre aceştia este natura biosistemului, fiecare taxon avînd propria lungime caracteristică a acizilor graşi sintetizaţi. Un alt factor este reprezentat de etapa evolutivă în care se află biosistemul considerat, unul şi acelaşi taxon putînd avea în decursul evoluţiei sale lungimi diferite ale catenei alchilice sintetizate. Astfel, n-alcanii sintetizaţi de Equisetum arvensae (L) au lungimi mai mari pentru termenii fosili (circa 30) şi mai reduse pentru cei actuali

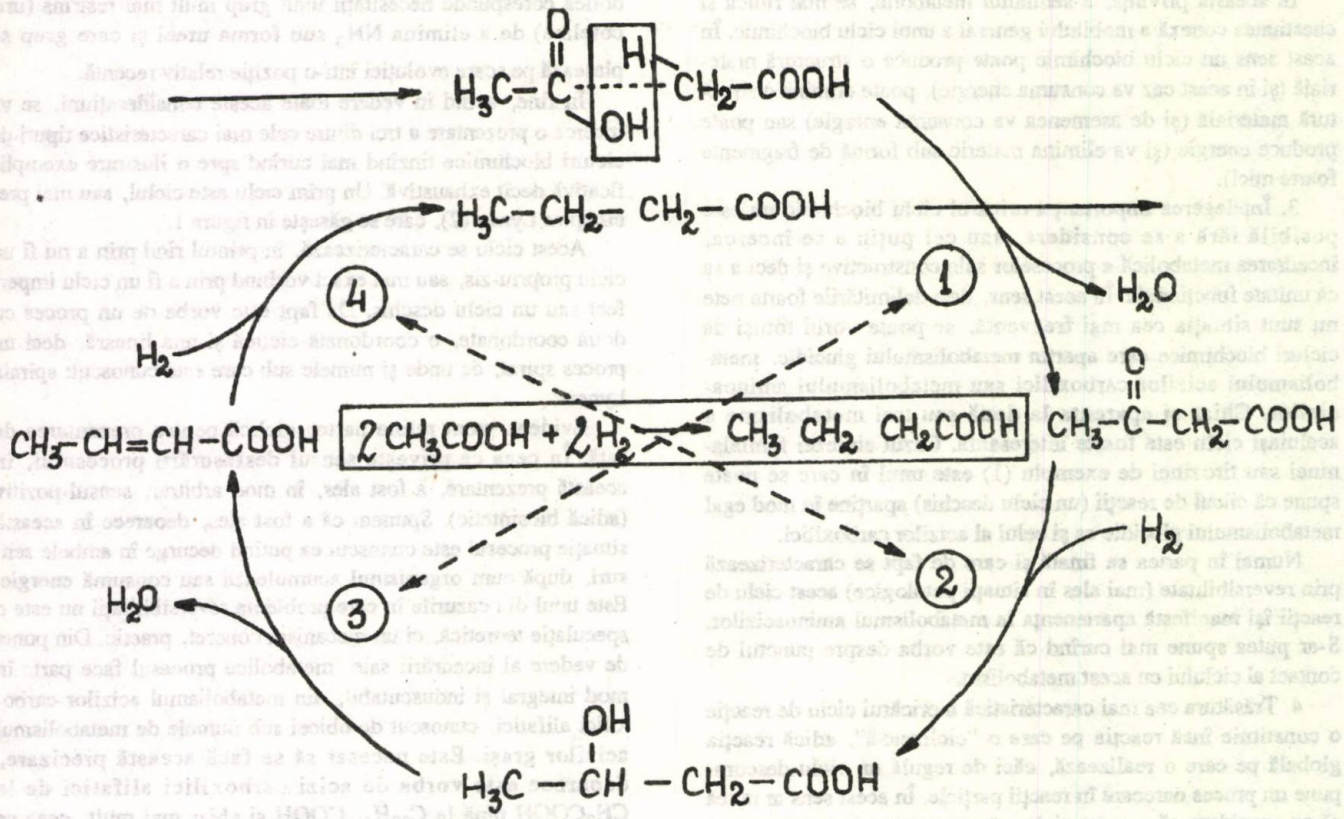


Fig. 1

(circa 24). Faptul că vorbim despre n-alcani şi nu strict despre acizi n-alchil carboxilici nu trebuie să surprindă, întrucît reducerea -COOH la -CH_3 nu are nimic neobişnuit, dacă ţinem seama de întreaga desfăşurare a procesului (cetoacidul se reduce, iar gruparea OH se reduce şi ea în mod foarte uşor de înţeles). Anumite abateri interesante de la desfăşurarea acestui proces au loc în unele situaţii. Ele se produc la nivelul proceselor 1 şi 4. În anumite situaţii, destul de frecvente, ciclul se reia suprimîndu-se etapa 4. Astfel apar acizii graşi nesaturaţi. Este interesant în acest caz un aspect informaţional: această etapă a hidrogenării legăturii duble este omisă în mod "premeditat", astfel încît să se obţină un anumit acid gras nesaturat. Nu s-au observat pînă în prezent nesaturări distribuite întîmplător în procesul biosintezei acizilor graşi.

Procesul este strict dirijat. Se ştie cu multă precizie în decursul sintezei cînd se omite şi cînd nu etapa reducerii legăturii duble. Există însă şi situaţia cînd o anumită secvenţă de etapă se exclude în mod deliberat şi repetat. Este cazul eliminării sistematice a reacţiilor 2, 3 şi 4. Rezultatul acestei manevre este formarea unor compuşi policetonici lineari de formă: H(-CH_2-CO-)$_n$OH. Trebuie precizat că nici în această situaţie procesul nu este întîmplător, ci se produce sub un strict control şi constituie de fapt o etapă intermediară a unor sinteze, care conduc la edificarea unor structuri aromatice particulare (halogenate, de exemplu), aşa cum este cazul grizeofulvinei (2). Deşi nu reprezintă o ciclizare perfectă, spirala Lynen a fost prezentată pentru faptul că materializează unul dintre cele mai vechi metabolisme cunoscute în biosisteme. Un fapt deosebit de interesant este acela că, sistemul polienzimatic prin care se realizează ciclul de transformări, fixează compuşii sub forma unor intermediari de tip unic (acil), chiar dacă este vorba de compuşi cu individualităţi distincte. Un alt ciclu de procese biochimice considerat de mai mulţi autori ca o adevărată placă turnantă, şi deci cu atît mai interesant, este ciclul Krebs al acizilor tricarboxilici sau ciclul acidului citric (hidroxi tricarboxilic) şi este prezentat în figura 2.

În mod simplificator s-a căutat şi în această reprezentare să se renunţe cît mai mult la formulările biochimice, tinzînd spre o prezentare cît mai apropiată de termenii chimiei organice. Numai în cazul proceselor dehidrogenante s-au menţionat coenzimele deoarece faptul, aşa cum se va putea constata ulterior, are o anumită semnificaţie. Ca şi în cazul precedent, procesele au fost numerotate pentru a putea înlesni anumite observaţii. În fine, depăşind aceste aspecte convenţionale, se pot face următoarele remarci: Sensul procesului este de la acidul citric la acidul oxal-acetic (ceto-succinic) aşa cum reiese din figura 1. Din punct de vedere metabolic, procesul este net degradativ şi conducînd la conversia CH_3COOH în energie.

O succintă trecere în revistă a proceselor componente ar fi următoarea:procesul 1 este o condensare aldolică, sugerînd oarecare legătură cu metabolismul glucidic. procesul 2 este o izomerizare, ce decurge prin intermediul acidului cis-aconitic. Rezultatul său, formarea acidului izocitric conduce la apariţia unui izomer cu doi atomi de carbon asimetrici dintr-unul care nu avea nici unul.

Procesele 3, 5, 6 şi 8 sînt dehidrogenări. Trei au drept cofactor NAD, unul are însă FAD şi anume procesul 6, iar procesul 5 este în acelaşi timp şi decarboxilant. Tot decarboxilant este şi procesul 4. În fine, singurul proces nedegradativ din întreg ciclul este procesul 1 deja menţionat. La nivelul procesului 6 odată cu formarea acidului fumaric apare posibilitatea legăturii la metabolismul aminoacidic prin sinteza acidului aspartic (amoniacliaza), care poate în egală măsură constitui şi un punct de racord cu ciclul Krebs ureogen. Dacă se vor examina formulele intermediarilor se va remarca faptul că, în linii mari, cei care suferă cele mai profunde transformări sînt atomii de carbon din jumătatea superioară a formulei acidului citric (fig.2). Acest fapt sugerează posibilitatea că ultimul atom de carbon (dacă nu chiar ultimii doi) ar avea o participare oarecum "radicalică", ceea ce limitează, în mod fizic la această zonă, posibilitatea legării la situsul de legare al enzimelor respective. Aşa cum reiese din fig. 1, reacţia descompusă este $CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8H$.

În ansamblu, procesul este degradativ. Totuşi este interesant să se reţină că există şi o formă arhaică înrudită, ciclul glioxilatului, care este o formă cu pronunţat caracter biosintetizant. În fine, este de reţinut, faptul că între acest ciclu şi spira Lynen (în sensul biodegradativ) există o relaţie genetică. Etapele 6, 7 şi 8 reprezintă, atît prin secvenţa reacţiilor cît şi prin secvenţa intermediarilor coenzimatici (întîi FAD, apoi NAD) ca şi prin exis-

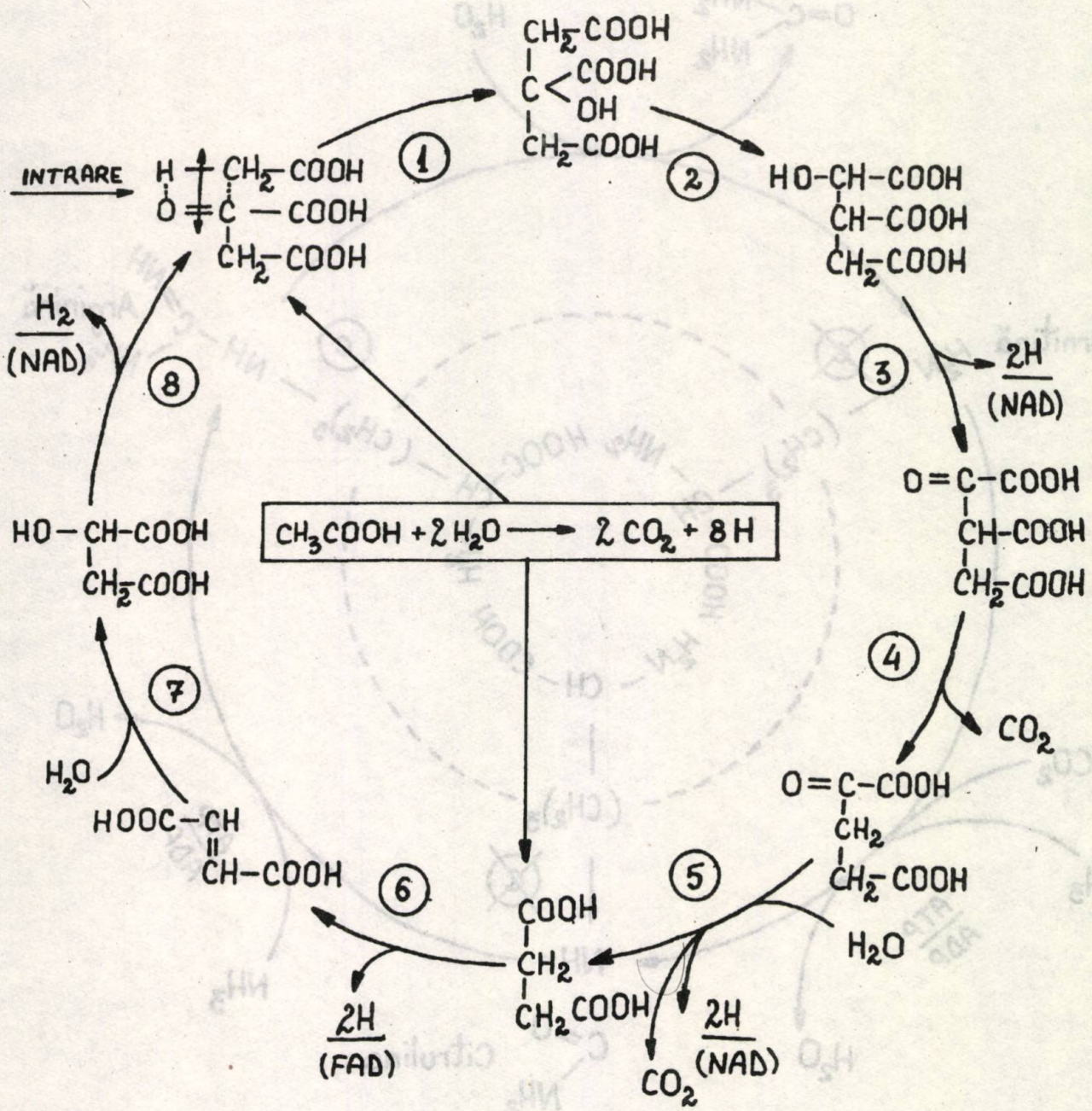


Fig. 2

tenţa aceloraşi tipuri de izomeri la legătura dublă (trans), de fapt o reluare a reacţiilor spiralei Lynen. În aceste condiţii, se poate afirma că, ciclul Krebs este ulterior spiralei Lynen de la care împrumută această secvenţă (împrumuturile se fac de la cei anteriori). Din acest motiv, un sistem de fixare la situs prin ultimul atom de carbon al acidului citric pare cu atît mai plauzibil. Oricum, cel puţin parţial, se poate afirma că ciclul acidului citric face parte din aceeaşi categorie de procese cu β-oxidaţia pe care o finalizează în mod parţial chiar cu propriile mijloace. Un alt ciclu biochimic deosebit de interesant, şi deja menţionat, care urmează a fi prezentat, este ciclul Krebs ureogen. El este prezentat în figura 3 şi majoritatea remarcilor formale (referitoare la prezentarea grafică) formulate pentru cele două figuri anterioare, sînt valabile şi în această situaţie.

Sensul desfăşurării acestui proces ciclic este, ca şi în cazul precedent (acum mai mult) unic şi este sensul amplificării complexităţii structurale. Procesul decurge de la compusul "simplu"-ornitină la cel "complicat"-arginină. Din punct de vedere metabolic acest ciclu este în mod cert un proces biosintetizant sau cum se afirmă în convenţia iniţială, pozitiv (+). Fiind însă un proces anabolizant, este prin firea lucrurilor, spre deosebire de procesul anterior, un proces endergonic, desfăşurarea lui nefiind posibilă fără un consum de energie. Aşa cum se observă din figura 3 cele două principale etape sintetice: trecerea de la

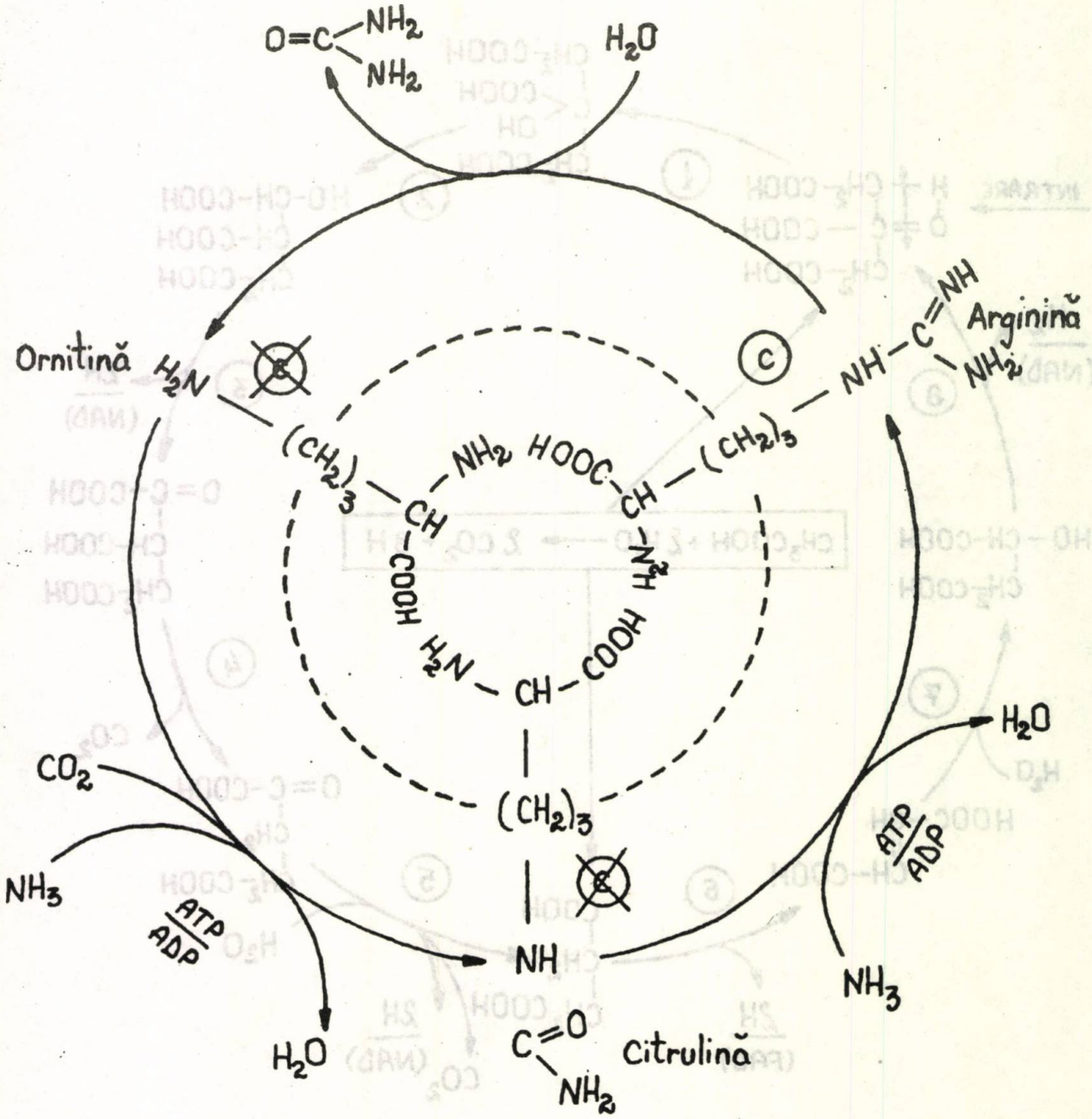


Fig. 3

ornitină la citrulină şi de la citrulină la arginină se face de fiecare dată prin consumul unui mol de ATP.

Din punctul de vedere al încadrării metabolice acest ciclu face parte din ceea ce de regulă se numeşte metabolismul azotului (de fapt al azotului amoniacal). Aceasta cu referire la substratul convertit. Din punct de vedere al intermediarilor, ciclul este o parte foarte evidentă a metabolismului aminoacizilor. este remarcabil în această privinţă că dintre cei 3 aminoacizi principali participanţi la proces numai unul-arginina-este codificabil (în fig. notat c), în timp ce ornitina şi citrulina nu , dar pot fi considerate compuşi de degradare ai acesteia. În privinţa ornitinei s-a arătat într-un alt loc [3] rolul său antibiotic. Aşa cum se poate observa din fig.3, cei trei aminoacizi prezintă 3 zone structurale dintre care două identice pentru toţi 3 şi una specifică fiecăruia. Zona specifică este zona la care se produce derivativizarea (funcţionalizarea) care face obiectul procesului catalitic realizat enzimatic.

Ea este plasată pe cercul exterior (cel al ciclului de reacţie). Cea de a doua zonă îi urmează, şi este formată dintr-o catenă propilenică (sau trimetilenică)-CH_2-CH_2-CH_2-. Această a doua zonă care, evident, nu participă la actul catalitic, este prin natura sa alchilică relativ inertă şi nu are probabil decît rol de separare între Zona I (catalitică) şi Zona III. Ar fi ceea ce se numeşte în literatura anglo-saxonă un "spacer", adică o structură cu rol de menţinere a unei distanţe determinate între două zone. Zona a III-a, identică celor 3 parteneri de reacţie ai ciclului, are o structură α-aminoacidică obişnuită şi constituie, probabil, zona de legătură la enzimă. Poate că din acest punct de vedere cei 3 aminoacizi ar putea fi consideraţi în modul cel mai corect ca nişte autentice cosubstraturi. Să se mai reţină faptul că procesul final, scindarea grupei guanidinice antrenează o variaţie pronunţată a bazicităţii şi este un proces de o categorică importanţă în biochimia histonelor argininice şi deci în fiziologia acizilor nucleici. Astfel spus este vorba de valorificarea în scopuri relativ "recente" a unui mecanism pe care îl putem considera ca reclamat de fondul ancestral al manevrelor biochimice ale eredităţii.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (Bucureşti), **42**, nr. 1-3, 1991, p. 132
2. ZOTTA, V., „Chimie farmaceutică", Ed. Med., Buc., 1985, p. 173
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (Bucureşti), **41**, nr.2, 1990, p. 191

MIHAI ZAMFIR

Recenzii

Progress in Catalysis.

A fost pus în circulaţie primul număr al revistei cu titlul de mai sus. Editată de Societatea comercială "ZECASIN" S.A. revista, în limba engleză, apare sub conducerea unui colegiu redacţional format din cunoscuţi specialişti din domeniul catalizei - cadre didactice şi cercetători. *Progress in Catalysis* îşi propune să prezinte în paginile sale contribuţiile originale ale cercetătorilor care se referă la cataliza omogenă, eterogenă şi bio, procese catalitice inclusiv aplicaţiile industriale, bazele ştiinţifice ale fabricării catalizatorilor şi suporţilor, metode de caracterizare, fenomene de suprafaţă, cinetică şi mecanismul reacţiilor catalitice, procese de inginerie catalitică cît şi evenimente ştiinţifice, recenzii de articole şi cărţi.

Primul număr, ianuarie-iunie 1992, are următorul cuprins: P.Tomi, E.Pop, C.Craiu, G.Musca and G.Pop: Methanol Coversion on HZSM - 5 and SAPO-34 Zeolites; P.Tomi, C.Craiu, E.Pop, R.Ganea, S.Şerban and G.Pop: Catalytic Activity of Weak Brönsted Acid Sites on HZSM-5 Zeolites; V.Pîrvulescu, M.Bîrjega and E.Angelescu: Effects of Metal Ions Buffering on the Lanthanides Adsorbtion onto the γ - Al_2O_3 and Pd/γ- AL_2O_3 Suports;

A.Szabo, A.Ballo and R.Stănescu: Study of the Double Promoted Iron Catalyst, 2.Mode of Action of the Promoters and the Character of Nitrogen Chemisorption; G.Pop, G.Musca, E.Pop, D.Ivănescu and R.Ganea: Aromatization of n-Hexane over Zn-Modified Zeolites in the Crystallization Step; I.Bohîltea and C.Ionescu: On the Catalyst Efectiveness concept for Trickle - Bed Systems; M.Tudoraşcu, O.E.Geiculescu, M.Pop, S.Tudoraşcu, C.Ghebuţă: Enzymatic Reduction of Methylene Blue - a Potential Source for Chemical Regeneration of Nicotinamide Adenine Dinucleotide (NAD+); M.Balulescu, O. Cira, D.Iordăchescu, I.Panait, J.Herdan: Immobilized Enzymes. I-Immobilized Urease on Alumina; M.Arsene şi N.Stelian: Micellar Solubilization of Trypsin and Peroxidase în Organic Solvents.

Progress in Catalysis îşi propune să facă cunoscute pe plan internaţional nu numai preocupările ştiinţifice ale cercetătorilor din România, dar şi contribuţiile unor autori străini.

Sîntem siguri că revista de specialitate *Progress in Catalysis*, prin condiţiile grafice excepţionale, cît şi prin ţinuta articolelor şi a editării în limba engleză se va impune ca o publicaţie de prestigiu.

C.A.COCIAŞU

Kemira Oy: Strategia de dezvoltare în Europa. Printr-o serie de achiziţii, compania finlandeză Kemira Oy şi-a edificat o poziţie semnificativă în industria de îngrăşăminte a Comunităţii Europene. Observatorii pieţei au fost înclinaţi să aprecieze că firma Kemira Oy, ca şi firma norvegiană Norsk Hydro, a căutat să anticipeze crearea pieţei europene unice. Potrivit afirmaţiilor reprezentanţilor firmei Kemira Oy strategia acesteia este însă mai complexă.

Revista Fertilizer International nr. 304 (decembrie)/ 1991 include un rezumat al prezentării strategiei adoptate de firma Kemira Oy în Europa, prezentare făcută de reprezentantul firmei finlandeze la conferinţa ECMRA, ţinută în noiembrie 1991 la Londra. Redăm, în continuare, aspecte ale strategiei de dezvoltare în Europa a firmei Kemira Oy, aşa cum apar în rezumatul menţionat.

Kemira Oy este o companie multinaţională, cu activităţi în diferite domenii. A fost fondată în 1920 cînd guvernul finlandez a decis să înfiinţeze uzinele de stat pentru acid sulfuric şi superfosfat, cu scopul de a forma o industrie de îngrăşăminte pentru a se asigura auto- suficienţa Finlandei, în ceea ce priveşte produsele alimentare.

În 1931 Kemira a devenit o firmă cu răspundere limitată (adăugîndu-se, ca urmare, Oy la numele său), aproape 100% din acţiuni fiind deţinute de stat. De atunci compania s-a dezvoltat şi şi-a diversificat considerabil activitatea. Creşterea dimensiunilor companiei s-a datorat creşterii organice a acesteia, dar şi unui număr de fuziuni şi achiziţii.

În prezent principalele domenii de activitate ale companiei Kemira Oy sînt: îngrăşăminte, bioxid de titan (TiO_2) şi produse chimice.

Kemira include şapte divizii, care, din punct de vedere al profiturilor, funcţionează ca centre independente fiind fiecare responsabile pentru rezultatele lor pe termen scurt cît şi pe termen lung.

Apreciind că sintagma "companie de stat" poate avea înţelesuri diferite în ţări diferite, reprezentantul firmei Kemira Oy a explicat ce înseamnă "proprietate de stat" în Finlanda. Companiile industriale, proprietate de stat finlandeze, au apărut fie pentru că statul a cumpărat cea mai mare parte a acţiunilor, fie pentru că statul a înfiinţat o nouă companie într-un sector industrial, care nu a atras capital privat datorită riscurilor implicate sau dimensiunilor mari ale capitalului necesar. Guvernul Finlandei a înfiinţat companii mai ales în industria grea de bază. Nici una dintre companiile finlandeze proprietate de stat nu a apărut ca urmare a naţionalizării vreunei companii private.

Legislaţia finlandeză nu face distincţie între o companie privată şi o companie proprietate de stat. Într-o companie cu răspundere limitată, acţionarul, fie acesta statul, o organizaţie privată sau un individ, îşi poate exercita legal drepturile numai la adunarea generală a acţionarilor. Companiile aflate în proprietate privată, ca şi cele aflate în proprietatea statului, fac parte din aceleaşi organizaţii patronale. Astfel, companiile finlandeze proprietate de stat sînt considerate parte a sectorului privat.

În trecut, unele companii proprietate de stat au fost înfiinţate cu intenţia de a-şi asuma un rol important în economia finlandeză şi, ca urmare, erau protejate de concurenţa străină. În prezent, companiile industriale finlandeze, aflate în proprietatea statului, nu se mai bucură de un statut privilegiat. Din contra, proprietatea de stat s-a dovedit a fi mai curînd o frînă pentru companiile de stat. Pe măsură ce companiile s-au dezvoltat şi şi-au diversificat activităţile, guvernul finlandez nu a dorit să majoreze capitalul pe acţiuni al acestora. În consecinţă, multe companii proprietate de stat doresc de multă vreme privatizarea şi cotarea acţiunilor lor la bursă, pentru a se bucura de aceleaşi oportunităţi pe piaţa capitalului ca şi companiile private.

S-au înregistrat unele acţiuni în această direcţie şi se aşteaptă ca această tendinţă să continue. La sfîrşitul anului 1991 erau cotate la bursa de acţiuni de la Helsinki cinci companii, în care statul deţine încă majoritatea acţiunilor. Se apreciază că renunţarea guvernului finlandez la majoritatea pe care o deţine este numai o problemă de timp. S-a luat deja decizia de principiu în această direcţie; în ceea ce priveşte Kemira. Punerea în aplicare a acestei decizii a fost însă amînată ca urmare a faptului că Bursa de Acţiuni de la Helsinki a fost afectată de actuala recesiune.

Cu o populaţie de numai 5 mil. de locuitori, Finlanda reprezintă o piaţă mică. O activitate comercială prosperă este curînd frînată de economia la scară mică şi, ca urmare, exporturile devin cel mai evident debuşeu pentru producţia finlandeză. În scurtă vreme, amplasarea unităţilor de producţie mai aproape de pieţe va deveni esenţială pentru dezvoltarea multora dintre domeniile de activitate ale companiei Kemira Oy. "Internaţionalizarea" companiei Kemira este corelată adesea cu o persoană, dr. Yrjö Pessi, care a preluat conducerea companiei în 1978. Procesul a început prin analize făcute de diferitele sectoare de activitate, dar curînd conducerea companiei s-a orientat către exterior iniţiindu-se o căutare sistematică de oportunităţi. Ca urmare, peste cîţiva ani Kemira a făcut prima achiziţie în afara Finlandei.

Sectoarele de activitate ale companiei Kemira diferă unele de altele în ceea ce priveşte modul de funcţionare. Ele diferă, de asemenea, şi în ceea ce priveşte gradul de internaţionalizare; unele divizii îşi realizează profiturile numai în Finlanda, în timp ce altele realizează mai mult de două treimi din vînzările nete în afara Finlandei.

Sectorul îngrăşăminte - Kemira Agro - reprezintă cel mai mare sector al companiei şi a fost primul sector al companiei Kemira, care s-a orientat către Europa de vest. Schimbările structurale care s-au produs în industria europeană a îngrăşămintelor, au oferit posibilităţi unei companii, care avea ca scop dezvoltarea în domeniul îngrăşămintelor. În cazul unei activităţi comerciale mature, cum este cea a îngrăşămintelor în Europa, trebuie să se urmărească ca dezvoltarea să se realizeze mai curînd prin achiziţionarea unor companii decît prin construirea de noi capacităţi.

Poziţia actuală a companiei Kemira pe piaţa vest europeană a îngrăşămintelor este o consecinţă a exploatării schimbărilor structurale produse în cadrul acestui sector (producătorii naţionali mici au fost înlocuiţi cu întreprinderi mari, mai eficiente, care acţionează dincolo de frontierele naţionale). Prima achiziţie a companiei Kemira s-a produs în 1982, cînd s-a cumpărat firma L & K Fertiliziers în Marea Britanie. În perioada 1982-1985 au mai fost făcute cinci achiziţii majore, astfel încît Kemira a devenit cel de al doilea producător de îngrăşăminte din Europa. În prezent, pieţele europene pentru îngrăşăminte sînt în declin şi se manifestă o puternică concurenţă din partea furnizorilor est europeni.

Restructurarea industriei vest europene a îngrăşămintelor este în curs de desfăşurare de peste un deceniu. Cînd integrarea din cadrul Pieţei Comune va deveni realitate, concurenţa va fi şi mai puternică decît în prezent. Supraproducţia agricolă va fi şi mai drastic redusă decît pînă acum, ceea ce va determina o scădere în continuare a cererii pentru îngrăşăminte. Este, de asemenea, evident faptul că utilizarea îngrăşămintelor va fi restrînsă ca urmare a unor aspecte legate de protecţia mediului.

În consecinţă, se aşteaptă ca îngrăşămintele să ofere noi proprietăţi. În acelaşi timp, se va cere un nivel mai ridicat de protecţie a mediului înconjurător la producerea de îngrăşăminte. Toate aceste elemente - concurenţa acerbă pe pieţe în declin, presiuni asupra producţiei, a produselor şi asupra utilizărilor lor - fac să fie necesară o puternică determinare a firmelor, care vor mai rămîne pe piaţă şi vor cauza , cu siguranţă, o reducere a numărului acestor firme.

Se apreciază că, dacă Kemira Agro ar fi rămas doar un producător finlandez, poziţia sa strategică ar fi fost astăzi mult mai slabă şi mai vulnerabilă. De exemplu, dacă un alt producător de îngrăşăminte ar dori să invadeze piaţa finlandeză, Kemira ar fi obligată să-şi protejeze poziţia pe teren propriu pe singura sa piaţă. În condiţiile în care activitatea companiei a devenit mai europeană, aceasta are şanse mai mari de a înfrunta o astfel de situaţie, deoarece poate contraataca pe piaţa internă concurentul respectiv.

Sectorul chimic - Kemira Chemicals - al companiei Kemira Oy produce atît produse chimice de bază, cît şi altele cum ar fi produse chimice pentru tratarea apei. În acest domeniu, contactul cu clienţii reprezintă un element esenţial şi este necesară prezenţa pe pieţele locale. De asemenea, pentru un nou venit, care doreşte să pătrundă pe acestă piaţă, ştacheta este ridicată. Acesta este motivul pentru care este de preferat preluarea unor companii existente, prin fuziuni sau achiziţii. Ţările vest europene erau considerate ca o piaţă cu un substanţial potenţial de creştere, ca urmare a faptului că se aştepta ca cerinţele legate de protejarea mediului să devină mai stricte. Avînd în vedere aceste aspecte, Kemira a decis să achiziţioneze în 1989, compania suedeză Boliden Kemi AB, cunoscută astăzi sub denumirea de Kemira Kemi AB. Ca urmare a acestei achiziţii, Kemira se numără astăzi printre principalele firme vest europene implicate în industria tratării apei.

Sectorul TiO_2 - Kemira TiO_2 - al companiei Kemira nu se poate spune că şi-a extins activitatea la nivel european, pentru că în 1985 Kemira a cumpărat instalaţiile de producţie pentru TiO_2 din Savannah, Georgia, ale companiei American Cyanamid. America de Nord este cea mai mare piaţă din lume pentru bioxid de titan şi această achiziţie prezenta interes fie numai pentru acest motiv. A mai fost însă luat în considerare şi un alt aspect semnificativ din punct de vedere strategic şi anume procedeul de fabricaţie utilizat la instalaţia achiziţionată. Bioxidul de titan se produce prin două metode: procedeul cu sulfat şi procedeul cu clor. Acest al doilea procedeu, care este utilizat la instalaţia de la Savannah, este, în general, considerat ca fiind mai adecvat din punct de vedere al protecţiei mediului. Producerea de TiO_2 implică un know-how sofisticat pe care îl posedă numai cîteva companii şi care nu este general disponibil. Astfel, prin afacerea încheiată, Kemira a obţinut accesul la procedeul de fabricare cu clor.

Se apreciază că această achiziţie a firmei Kemira este legată de integrarea în cadrul Pieţei Comune, avînd în vedere faptul că unele instalaţii europene utilizează metoda cu sulfat, care de multă vreme face obiectul unor mari presiuni din partea factorilor preocupaţi de protecţia mediului şi a autorităţilor. În 1990, tuturor producătorilor de TiO_2 din cadrul Pieţei Comune li s-au impus norme foarte stricte în ceea ce priveşte protecţia mediului. Producătorii din afara Pieţei Comune, care exportă în ţările membre ale Pieţei Comune, trebuie, de asemenea, să respecte aceste norme, chiar mai strict decît producătorii din cadrul CEE, deoarece altfel protecţia mediului ar putea fi folosită ca o justificare pentru introducerea de taxe vamale sau a altor măsuri nefavorabile pentru export. Astfel, producătorii din afara Pieţei Comune simt că exporturile lor către CEE ar fi ameninţate. În consecinţă, companiile, care produc TiO_2, prin procedeul cu sulfat, au început să-şi îmbunătăţească standardele privind protecţia mediului, adesea prin investiţii destul de masive mai curînd decît prin adoptarea procedeului cu clor.

În cele trei cazuri prezentate, rolul jucat de integrarea într-o piaţă europeană unică este diferit. Astfel, Kemira TiO_2 nu a întreprins nimic în direcţia "europenizării", ci continuă să exporte din Finlanda către pieţele vest europene. Deşi Finlanda nu este membră a CEE, politicile din ce în ce mai stricte ale Pieţei Comune în ceea ce priveşte protecţia mediului afectează pe producătorii finlandezi care, dacă doresc să continue să exporte către ţările din Piaţa Comună, trebuie să se conformeze cu strictete prevederllor acesteia, referitoare la mediul înconjurător.

Transformarea într-o companie europeană a societăţii Kemira Agro este parte a schimbărilor structurale din industria chimică europeană şi, la origine, nu are nimic comun cu dezvoltarea pieţei unice.

Dintre exemplele prezentate, sectorul companiei Kemira implicat în fabricarea de produse chimice pentru tratarea apei pare a fi singurul a cărui europenizare este clar legată de formarea unei pieţe unice şi de oportunităţile pe care le oferă aceasta.

În toate cele trei cazuri prezentate se evidenţiază semnificaţia sporită acordată, în ultimii ani, în Europa, problemelor legate de protecţia mediului înconjurător.

x x Fertilizer International, nr. 304, dec. 1991, p. 31,36

G.O.

Polonia: Restructurarea combinatului chimic Police. Ministerul Industriei din Polonia a aprobat restructurarea celei mai moderne unităţi pentru producerea de îngrăşăminte din ţară: Zaklady Chemiezne Police. Intreprinderea va fi împărţită într-o unitate centrală incluzînd uzina chimică şi o unitate de service incluzînd activităţile de transport şi engineering. Activităţile de service se vor desfăşura în companii separate, care se aşteaptă că vor găsi de lucru în afara complexului de producţie de la Police.

Complexul pentru îngrăşăminte de la Police cuprinde o instalaţie de uree cu o capacitate de 400 mii t/an, o instalaţie de DAP cu o capacitate de 500 mii t/ an, o unitate de producţie pentru NPK cu o capacitate de 1,2 mil. t/an şi cel mai mare complex din Europa pentru producerea acidului fosforic, format din patru instalaţii totalizînd 470 mii t/an P_2O_5.

O problemă asupra căreia urmează să se ia o decizie o reprezintă modul în care datoria complexului Police urmează a fi împărţită între companii. La sfîrşitul lunii septembrie 1991, datoria era estimată la peste 90 mil. $ datorii către bănci poloneze şi guvern şi în pierderi de 45 mil. $.

x x x Fertilizer International, nr. 304, dec. 1991, p. 15

G.O.

Situaţia pieţei europene a îngrăşămintelor. Producătorii europeni de îngrăşăminte au suferit în deceniul care a trecut o serie de dezamăgiri care au pus la încercare răbdarea chiar şi a celor mai optimişti manageri. Pentru primii ani ai deceniului 1990- 2000 se prevedea un declin al consumului de îngrăşăminte în Europa de vest cu, în medie, 1-2% pe an. În fapt, în 1991 declinul înregistrat în ţări cheie cum ar fi Franţa a fost de 5%. Politica agricolă comună (Common Agricultural Policy - CAP) din cadrul Comunităţii Economice Europene, conform căreia s-a promovat producţia de cereale şi lactate fără să se ţină cont de cererea regională, se confruntă cu un viitor nesigur şi este foarte probabilă o revizuire substanţială a CAP.

Ca urmare a creşterii influenţei la nivelul populaţiei şi politice a ecologiştilor, producătorii europeni de îngrăşăminte sînt confruntaţi cu presiuni legate, pe de o parte, de reducerea impactului asupra mediului a procedeelor de producţie şi, pe de altă parte, de faptul că utilizarea intensivă a îngrăşămintelor chimice reprezintă o potenţială sursă de creştere excesivă a concentraţiei de nitraţi în sol. Producătorii europeni de P_2O_5 au dificultăţi în ceea ce priveşte evacuarea produselor secundare fosfogips şi cadmiu, în timp ce producătorii de carbonat de potasiu din Alsacia şi Germania de est au fost criticaţi pentru faptul că au evacuat deşeurile şi produsele secundare în rîuri. Dacă îngrăşămintele chimice cauzează sau nu o nitrificare excesivă a solului reprezintă o problemă discutabilă, dar fermierii europeni doresc să fie consideraţi deţinători responsabili ai pămînturilor lor şi reduc în mod voluntar utilizarea îngrăşămintelor chimice. Oricum, veniturile fermierilor europeni sînt supuse presiunilor ca urmare a preţurilor scăzute ale cerealelor şi ale altor produse agricole pe piaţa mondială.

Producătorii de îngrăşăminte din ţările din estul Europei se confruntă cu probleme fundamentale şi, în plus, trebuie să adopte forme de management fiscal care nu le sînt familiare. În regiune cererea a scăzut foarte mult şi instalaţiile, care încă nu au fost închise din motive economice, funcţionează sub capacitate. Preţurile interne pentru îngrăşămintele pe bază de azot reflectă faptul că ţările din estul Europei trebuie să plătească gazul livrat de Uniunea Sovietică în valută forte. Producătorii de îngrăşăminte din Europa de est se confruntă cu o lipsă cronică de fond de rulment, situaţie în care au apelat la ajutorul partenerilor lor vestici, dar cei care vor beneficia de un astfel de ajutor vor fi puţini.

Situaţia financiară istoric solidă a industriei de îngrăşăminte vest europene a început să se schimbe la începutul anilor '80, iar cea de a doua jumătate a deceniului trecut a reprezentat o perioadă deosebit de traumatizantă. Colapsul profitabilităţii a atins apogeul în 1987, cînd preţurile pe piaţa internaţională au fost extrem de scăzute, perioada fiind marcată de o serie de fuziuni de companii, închideri de instalaţii de producţie şi retrageri din industria îngrăşămintelor chimice.

Deşi manageri din industria vest europeană a îngrăşămintelor au căutat să ţină piept situaţiei, în ciuda eforturilor lor, evoluţiile înregistrate pe piaţă au fost întotdeauna nefavorabile şi au determinat luarea unor măsuri şi mai dureroase. Din 1987 s-a înregistrat o oarecare îmbunătăţire a profitabilităţii în industria îngrăşămintelor şi, în consecinţă, profitabilitatea capitalului a crescut. În 1991 s-a înregistrat pe piaţa mondială o creştere a preţurilor îngrăşămintelor pe bază de azot şi P_2O_5, în parte datorată crizei Golfului. Se apreciază însă că "efectul Saddam" pare să fi încetat şi preţurile pentru îngrăşămintele pe bază de azot şi P_2O_5 înregistrează noi scăderi.

Europa de vest a fost leagănul industriei mondiale a îngrăşămintelor, dar avantajul său istoric a fost constant erodat pe măsură ce producătorii din alte zone geografice au început să exploateze resursele naturale de care dispuneau şi să le prelucreze. Avantajul tradiţional al Europei de vest şi centrale constă în azot: menţinerea unui sector bazat pe P_2O_5 a devenit din ce în ce mai dificilă pe măsură ce Statele Unite, Africa de nord şi Orientul Mijlociu au dezvoltat economii de scară pe care Europa - nevoită să importe aproape întreg necesarul său de rocă fosfatică - nu putea spera să le egaleze. De asemenea, deşi Europa a dispus multă vreme de rezerve locale de carbonat de potasiu, rezervele din Alascia şi Germania sînt aproape epuizate, în condiţiile în care concurenţa furnizorilor din Canada şi Orientul Mijlociu s-a intensificat începînd cu mijlocul deceniului trecut.

Disponibilul de gaz natural din Marea Nordului a permis sectorului de îngrăşăminte pe bază de azot din Europa de vest să fie mai competitiv, dar şi în acest caz alte regiuni realizează în prezent costuri mai mici. Într-o evaluare recentă a costurilor de producţie pentru azot, Banca Mondială aprecia costul f.o.b. pentru o instalaţie nouă în nord- vestul Europei la 89 $/t. Costul estimativ f.o.b. pentru o instalaţie similară în Arabia Saudită este de 35 $/t. În Uniunea Sovietică costul estimativ este de 42 $/t. Producătorii vest europeni din sectorul îngrăşămintelor pe bază de azot au căutat să-şi menţină poziţia competitivă, dar acest lucru se dovedeşte din ce în ce mai mult a fi o muncă sisifică în condiţiile în care furnizorii concurenţi din Europa de est, zona Caraibelor şi din Orientul Mijlociu caută să realizeze vînzări în regiune.

Întrucît aprecierile nefavorabile în legătură cu situaţia industriei europene a îngrăşămintelor ar putea continua, se pune întrebarea dacă perspectivele sînt într-adevăr atît de lipsite de speranţă şi ce pot face producătorii de îngrăşăminte pentru o ameliorare a situaţiei. Compania norvegiană Norsk Hydro, principalul producător de îngrăşăminte din Europa, şi-a extins recent implicarea în America de Nord prin unirea cu Farmland Industries şi are în vedere preluarea unor cote de participare la Philphos, Philippines, Israel Chemicals şi la complexul Pajaritos, care va fi în scurt timp privatizat. Nici un alt producător european de îngrăşăminte nu a urmat pînă acum compania Norsk Hydro în ceea ce priveşte activităţile la nivel multinaţional şi sînt puţini cei care ar putea împărtăşi angajarea în industria îngrăşămintelor de care dă dovadă compania Norsk Hydro sau care au resurse suficiente pentru diversificarea activităţii.

Considerarea unei singure companii ca oferind o reţetă pentru viitor poate părea părtinitoare, dar se pune problema ce posibilităţi există pentru companii care activează pe o piaţă care se restrînge. Producătorii vest europeni de carbonat de potasiu au încercat să găsească o cale alternativă, căutînd să încheie acorduri de comercializare cu potenţialii concurenţi. Se pune întrebarea dacă soluţia finală constă în a alege între o extindere a activităţii, care să asigure ocuparea unei poziţii dominante pe piaţă, şi o restrîngere a activităţii pînă la dispariţia de pe piaţă.

x x x Fertilizer International, nr. 304, dec. 1991, p. 26,29

G.O.

PVC: Perspective de dezvoltare. Se apreciază că policlorura de vinil, material plastic vechi cu utilizări industriale, versatil şi de importanţă strategică, nu va suferi excesiv în viitorul apropiat, ca urmare a constrîngerilor de natură ecologică.

Un sondaj de opinie desfăşurat în toată Europa occidentală a examinat critic efectele substituirii PVC cu alţi polimeri. Conform sondajului menţionat, substituirea va fi marcată pe piaţa filmului şi a foliilor, dar nu va afecta piaţa produselor obţinute prin formare, piaţa capacelor şi buşoanelor, piaţa produselor de masă în genere şi pe cea a ţesăturilor pe suport PVC.
În multe cazuri, substituirea se va datora avantajelor comerciale, mai curînd decît presiunilor legate de protecţia mediului.
Creşterea cererii de PVC în anii '90 va fi mai mică decît cea înregistrată în trecut, datorită mai multor factori: încetinirea activităţii economice în general şi în particular în construcţii, tehnologia materialelor uşoare, reciclare şi substituire cu alţi polimeri.
Totuşi, pentru anii următori se prevede o creştere anuală de 1,8%.
În ceea ce priveşte ambalajele, PVC va pierde cote de piaţă în favoarea unor produse bazate pe alţi polimeri, de exemplu polipropilenă şi polietilentereftalat, la fabricarea de sticle şi folii. Pînă în 1995, PVC va pierde încă 400 mii t din creşterea potenţială.
Factorii ambientali vor fi mai puţin presanţi, dar vor exista, totuşi, constrîngeri în direcţia reciclării tuturor materialelor plastice pentru ambalaje. PVC va fi reciclat mai ales pentru fabricarea de tuburi.
În domeniul construcţiilor şi al aplicaţiilor anexe se va consuma circa 50% din cererea de PVC, manifestîndu-se o tendinţă de diminuare a acestei ponderi.
Dacă schimburile comerciale nu vor înregistra modificări însemnate, capacităţile actuale de producţie pentru PVC vor fi suficiente pentru a satisface cererea pînă în anul 1995.
Un studiu referitor la PVC (2 secţiuni: PVC cu plastifianţi şi PVC fără plastifianţi, care se pot comanda separat) se poate obţine de la Corporate Development Consultants Ltd., 3 The Plain, Thornbury, Bristol BS 12 2 AG, Marea Britanie Tel. (0454) 419505, Fax (0454) 413421.

x x x La Chemica e l'Industria, nr. 2, feb. 1991, p. 163

G.O.

Transfer de activităţi între firmele Akzo şi DSM. La sfîrşitul anului 1991 se purtau discuţii între companiile olandeze Akzo şi DSM în legătură cu un posibil transfer al unor activităţi. Astfel, una dintre activităţile avute în vedere pentru un posibil transfer era cea a tehnopolimerilor, care se prevedea să treacă de la compania Akzo la compania DSM. Sectorul tehnopolimeri al companiei Akzo realizează vînzări de circa 400 mil. florini/an; dintre acestea 300 mil. se realizează în Europa unde, în acest sector, Akzo are circa o mie de angajaţi. Transferul nu include concentratele de culoare şi granulele de poliester pentru ambalaje, referindu-se, în principal, la poliamide, poliesteri şi amestecuri pe baza acestor produse.
În ceea ce priveşte transferul unor activităţi de la compania DSM la compania Akzo, se are în vedere sectorul pulberilor pentru acoperiri, exclusiv răşinile pulbere pentru acoperiri care vor rămîne în cadrul diviziei pentru răşini a companiei DSM. Transferul de la DSM către Akzo ar implica o activitate cu vînzări de circa 200 mil. florini şi circa 500 de angajaţi.
Discuţiile urmau să se încheie prin semnarea unor acorduri în primele luni ale anului 1992.

x x x Materia Plastiche ed Elastomeri, nr. 12, dec. 1991, p. 581

G.O.

Acord BASF - Nippon Oil în domeniul cercetării şi comercializării vopselelor pentru industria auto. Companiile BASF Aktiengesellschaft (Germania) şi Nippon Oil + Fats Co., (Japonia) au încheiat un acord de colaborare în domeniul cercetării şi dezvoltării şi în domeniul comercializării vopselelor pentru industria de automobile. Acordul va sta la baza înfiinţării unei societăţi mixte între cele două companii. Printr-o concesiune încrucişată de licenţe cei doi producători vor face schimb de tehnologii.
Noua societate mixtă, care va purta numele Nichiyu Coating R + D Co. Ltd., va crea un centru tehnologic la Totsuka, unde vor lucra peste 40 de oameni de ştiinţă japonezi şi europeni. Sectorul vopsele şi cerneluri al companiei BASF a realizat în 1990 vînzări însumînd 3,2 mil. DM, din care 31% revin sectorului vopsele pentru automobile.

x x x Materie Plastiche ed Elastomeri, nr. 12, dec. 1991, p. 580

G.O.

Produse acrilice: Acord între Dow Europe şi Ministerul Cehoslovac al Industriei. Compania Dow Europe şi Ministerul Cehoslovac al Industriei au semnat un acord conform căruia societatea americană va participa, ca asociat extern, la privatizarea uzinei chimice Sokolov (Chemicke Zavody Sokolov a.s.). Este vorba de o societate chimică cu sediul la Sokolov, la 150 km de Praga, care în cursul anului 1990 a realizat vînzări de circa 100 mrd. lire şi care produce acid acrilic, esteri, latexuri acrilice şi apă oxigenată. Potrivit acordului încheiat, Dow va achiziţiona 51% din acţiunile societăţii cehoslovace, cu posibilitatea de a-şi majora participarea pînă la 90% în decurs de trei ani.
După încheierea operaţiunii de achiziţionare, Dow îşi va asuma gestiunea directă a societăţii atît în ceea ce priveşte aspectele comerciale cît şi cele legate de producţie şi va realiza vînzarea produselor prin reţelele celor două societăţi.
Instalaţia pentru producţia acidului acrilic şi a esterilor, construită la începutul anilor '80 pe baza tehnologiei Mitsubishi, are o capacitate de 25 mii t/an, care se prevede să fie majorată la 50 mii t/an pînă în 1994. Printre alte instalaţii de la Sokolov se numără o instalaţie cu o capacitate de 30 mii t/an latex acrilic, o instalaţie pentru apă oxigenată (tehnologie Ericsson), o instalaţie pentru acid formic, o instalaţie pentru clorat de sodiu şi o instalaţie pentru corindon alb. Conform acordului, la Sokolov va fi pus în aplicare un program de investiţii orientat, în principal, în direcţia întăririi sectorului de specialităţi chimice şi îmbunătăţirii infrastructurii.
Instalaţiile de la Sokolov vor funcţiona pe baza unor tehnologii şi procedee avansate, iar infrastructura va permite o creştere succesivă a producţiei. Materiile prime vor putea fi procurate pe plan local sau vor fi furnizate de instalaţiile europene ale companiei Dow. Structurile de cercetare şi dezvoltare ale celor două societăţi se integrează perfect.

x x x Materie Plastiche ed Elastomeri, nr. 12, dec. 1991, p. 580

G.O.

Dow Chemical Company - Preocupări în direcţia protejării mediului. Dow Chemical Company a anunţat la sfîrşitul anului trecut constituirea unui comitet consultativ extern pentru probleme legate de protecţia mediului. Comitetul va include oameni

de ştiinţă şi specialişti din diferite ţări şi va desfăşura, pentru compania Dow Chemical, o activitate de consultanţă în probleme de protecţie a mediului, a sănătăţii şi a securităţii mediului; va fi format din 14 persoane, care se vor întruni de trei, patru ori pe an.

Această iniţiativă va oferi companiei Dow posibilitatea de a dispune de informaţii, care îi vor permite o îmbunătăţire a activităţii, pe care o desfăşoară în direcţia protecţiei mediului, a sănătăţii şi a securităţii. Printre altele, comitetul va avea rol consultativ în ceea ce priveşte punerea la punct a programelor şi strategiilor privind aspectele menţionate. Provenienţa geografică diversă a membrilor comitetului, profesionalismul şi competenţa înaltă a fiecăruia dintre aceştia, vor permite companiei americane să aibă o imagine de ansamblu asupra problemelor vizate.

Înfiinţarea acestui comitet consultativ se înscrie în politica de angajare în problemele legate de protecţia mediului asumată de Dow Chemical prin aderarea sa la programul Resposible Care. Acest program, al cărui statut prevede că asociaţii se obligă să primească sugestii externe în probleme de securitate şi protecţie a mediului, reprezintă o iniţiativă promovată în Statele Unite de către CMA - Chemical Manufacturers Association (Asociaţia Fabricanţilor de Produse Chimice).

x x x Materie Plastiche ed Elastomeri, nr. 11, nov. 1991, p. 521

G.O.

Enichem: Investiţii pentru protecţia mediului. Compania italiană Enichem a anunţat intenţia unui angajament susţinut în direcţia protejării mediului înconjurător. Pînă în 1998 sînt prevăzute investiţii, care însumează circa 3 900 mrd. lire în acest domeniu. Această sumă este prevăzută într-un contract de program între Enichem şi Ministerul Mediului din Italia, contract ale cărui detalii urmau a fi definitivate la sfîrşitul anului 1991 şi care se referă la cinci planuri anuale de intervenţie.

Programul în discuţie prevede investiţii pentru securitatea şi protejarea mediului, pentru inovaţii tehnologice, pentru realizarea de infrastructuri cît şi pentru cercetare şi formare profesională. Enichem îşi propune nu numai respectarea normelor în vigoare, ci şi reducerea la maximum a emisiunilor poluante şi a riscurilor industriale şi înlăturarea carenţelor în ceea ce priveşte structurile publice de evacuare a deşeurilor.

Proiectul de plan prevede îmbunătăţirea calităţii emisiunilor gazoase în atmosferă. Tot în ceea ce priveşte fumul industrial, se intenţionează satisfacerea unor criterii calitative, sensibil mai ridicate decît cele impuse de prevederile legale în vigoare. Acţionîndu-se în felul acesta, se va reuşi să se reducă anual substanţele poluante cu peste 150 mii t. De asemenea, se vor reduce consumurile de energie şi se va îmbunătăţi randamentul proceselor de producţie. Prin promovarea instalaţiilor, care produc căldură şi energie electrică, care să înlocuiască instalaţiile tradiţionale alimentate cu păcură, se vor economisi într-un an un milion de tone de combustibil. În acelaşi timp s-ar putea reduce cu 170 mii t consumul de anhidridă sulfuroasă, cu 70 mii t consumul de oxizi de azot, cu 15 mii t consumul de perclorat şi cu 5 mil. t consumul de anhidridă carbonică.

Se prevede reutilizarea apelor reziduale prin reintroducerea lor în ciclul productiv. În acest fel se va limita la maximum poluarea fluvială sau marină şi se va diminua consumul de apă dulce. Se preconizează realizarea unei economii de cel puţin 200 mil. m^3 apă şi evitarea deversării a 20 mii t ape reziduale. Modificarea proceselor de producţie şi utilizarea anumitor tehnologii va permite reducerea cantităţii de deşeuri speciale, toxice şi nocive, cu 650 mii t/ an, ceea ce reprezintă circa două treimi din totalul actual al acestora.

x x x Materie Plastiche ed Elastomeri, nr. 11, nov. 1991, p. 521

G.O.

Creşterea consumului de întîrzietori de flacără. Realizarea pieţei unice europene este aşteptată cu mare interes de producătorii de întîrzietori de flacără, deoarece noile reglementări, care vor intra în vigoare, vor favoriza, într-o măsură semnificativă, cererea pentru aceste produse.

În 1990 s-a înregistrat un consum de 214 mii t întîrzietori de flacără. Potrivit unui studiu de piaţă elaborat de Frost & Sullivan, această cantitate ar urma să crească la 274 mii t în 1995. Piaţa comună europeană ar urma să ofere noi oportunităţi prin instituirea unor norme standard rigide, obligatorii pentru ţările aderente. Materialele plastice reprezintă principalul sector de consum pentru întîrzietorii de flacără, deţinînd 90% din piaţa acestora. În 1990, cea mai mare cantitate de întîrzietori de flacără a fost utilizată pentru PVC. Conform previziunilor, în 1995 numai pentru PVC se vor utiliza 58 mii t întîrzietori de flacără; pentru poliester şi pentru produse textile şi tapete se prevede un consum de 45 mii t, iar pentru poliuretani de 43 mii t.

Din punct de vedere al volumului, principalul material utilizat este trihidratul de aluminiu (ATH), în timp ce din punct de vedere valoric sînt mai importante produsele halogenate, care au înregistrat în 1990 o valoare anuală a vînzărilor de 96 mil. $, cifră ce se prevede să crească la 118 mil. $ în 1995.

Principala piaţă este Germania, unde în 1990 s-au consumat peste 40% din totalul întîrzietorilor de flacără vînduţi în Europa. Se prevede că în 1995 valoarea vînzărilor acestor produse în Germania va atinge 96 mil. $, faţă de 61 mil. $ în Marea Britanie şi 45 mil. $ în Franţa.

Raportul referitor la piaţa întîrzietorilor de flacără elaborat de Frost & Sullivan are indicativul E 1488, costă 5800 $ şi poate fi cerut la adresa 4 Grasvenor Gardens, London SWIW OHD, Anglia.

x x x Materie Plastiche ed Elastomeri, nr. 121, dec. 1991, p. 557

G.O.

CONJUNCTURĂ ECONOMICĂ

Industria de îngrăşăminte cu azot din Polonia. O reducere a exporturilor de gaze naturale din Comunitatea Statelor Independente (CSI) a dus la închiderea unor instalaţii de îngrăşăminte în Polonia. Instalaţia de uree Zaklady Chemichne Police, cu o capacitate de 400 000 t/an uree a fost forţată să-şi oprească activitatea la mijlocul lunii ianuarie 1992, datorită aprovizionării insuficiente cu gaze naturale, iar producţia de azotat de amoniu de la Pulawy şi Wlocawek s-a redus la jumătate.

Polonia a negociat în anul 1991 cu autorităţile din CSI furnizarea de gaze naturale, totuşi, acestea au informat firmele din Polonia că furnizarea de gaze naturale va fi redusă în 1992, fără să se dea vreo explicaţie.

Ministerul Privatizării din Polonia a anunţat că va vinde instalaţia sa de îngrăşăminte cu azot Zaklady Azotowe Tarnow; 80% va fi vîndută investitorilor particulari, iar restul de 20% va fi oferită salariaţilor din fabrică la o rată preferenţială.

În 1990 instalaţia a produs 208 000 t amoniac, 75 000 t azotat de amoniu, 140 000 t CAN 28% şi de asemenea 280 000 t sulfat de amoniu drept coprodus din fabricarea caprolactamei.

x x x Nitrogen, nr. 195, ian-febr, 1992, p. 9

L.P.

Comerţul internaţional în industria ureei pe plan mondial. Ureea este incontestabil cel mai important îngrăşămînt cu azot. Producţia de uree a înregistrat ritmul de creştere cel mai mare în cadrul sortimentelor de îngrăşăminte cu azot, în ultimii zece ani.

Astfel, din producţia de îngrăşăminte cu azot, care a crescut de la 63,1 mil. t N în 1980 la 81,4 mil. t N în 1990, aproximativ 74% s-a datorat numai ureei. Din consumul total de îngrăşăminte cu azot, ureea a reprezentat peste 40%, totalizînd 30 mil.t N în 1990.

Aceasta a însemnat o creştere de 13 mil. t N în ultimii zece ani. În 1990 ureea reprezenta aproximativ jumătate, în termeni de substanţă activă, din totalul îngrăşămintelor cu azot comercializate.

Exportul de uree în anul 1990 a fost de aproximativ 9,22 mil. t N (tabelul 1). Aceasta reprezintă o creştere de aproximativ 1/3 de la începutul ultimei decade.

Tabelul 1

EVOLUŢIA EXPORTURILOR DE UREE PE PLAN MONDIAL (mii t N)

Zona geografică	1986	1987	1988	1989	1990
Mondial	8024	8860	9126	9534	9220
din care:					
C.S.I	1907	2148	2096	2371	2412
Europa de vest	. .	. .	. .	. .	1200
Africa	253	340	363	268	201
America de Nord	800	1177	1082	1009	1069
America Centrală	263	273	311	299	431
America de Sud	115	193	183	287	299
Orientul Mijlociu	1301	1187	1404	1535	1380
China	–	48	36	16	4
Asia de sud – est	868	850	940	1165	1066
Oceania	45	50	35	32	59

Această creştere a fost continuă în această perioadă de zece ani, în afară de anul 1981/82 cînd efectele recesiunii au dus la reducerea importului de materie primă energetică şi ca rezultat exportul de uree a scăzut cu 700 000 t. Totuşi după acest an, exportul de uree a crescut cu un ritm mediu de creştere de 11% pe an. Exportul maxim s-a înregistrat în 1989, cînd acesta a ajuns la 9,53 mil. t N.

Diverşi factori scot în evidenţă poziţia unică a ureei pe piaţa globală a îngrăşămintelor cu azot, printre care: concentraţia înaltă de substanţă activă şi preţul acesteia (ureea este în general mai ieftină pe unitatea de substanţă activă faţă de azotatul de amoniu).

Fiind un îngrăşămînt mai concentrat, transportul pe unitatea de substanţă activă este mai ieftin şi în comparaţie, de exemplu, cu azotatul de amoniu este mai uşor de manipulat şi transportat.

Comerţul internaţional a fost dominat de C.S.I. (Comunitatea Statelor Independente) în ceea ce priveşte exportul. În 1990, de exmplu, exportul de uree al C.S.I. a fost de 2,4 mil. t. N, în timp ce importul de uree al Chinei a fost în acelaşi an de 3,59 mil. t. N.

În afară de C.S.I., principalele zone exportatoare au fost: Orientul Mijlociu (1,3 mil. t N), Europa de vest (1,2 mil. t N), Asia de sud-est (1,06 mil. t N) şi America de Nord (1,06 mil. t N).

Principalele zone importatoare, în afară de China au fost: Europa de vest (1,4 mil. t N), Asia de sud-est (1,34 mil. t N) şi America de Nord (980 000 t N).

Europa de vest a devenit, de la jumătatea anilor '80, un net importator de uree. Această situaţie s-a produs în ciuda faptului că 50% din tot importul din Europa de vest se realizează între ţările din Europa. Cea mai mare parte a importurilor în Europa de vest a provenit din ţările Europei de est şi în special din U.R.S.S., respectiv C.S.I. Această tendinţă de creştere a importului se prevede să continue atîta timp cît producţia de îngrăşăminte cu azot din Europa de vest este în scădere, cu toate că sursele de aprovizionare se vor schimba datorită situaţiei din ţările Europei de est.

Poziţia pieţei ureei din America de Nord, de asemenea, se va deteriora. Astfel se prevede micşorarea exportului şi creşterea importului. Punerea în funcţiune a instalaţiei de uree de la Saskferco,

Canada, în 1992, duce la creşterea exportului de uree al acestei ţări, în Statele Unite. Africa, pe de altă parte, va trece de pe poziţia de net importator, devenind un net exportator de uree. Această situaţie se va datora dezvoltării capacităţilor de producţie în Libia şi Nigeria.

Fosta U.R.S.S. a înregistrat o creştere importantă a exportului de uree. Acesta a trecut de la 752,4 mii t N în 1980, la 2,41 mil. t în 1990. Totuşi, schimbările economice şi politice din ultimii ani pot modifica poziţia CSI în comerţul internaţional al ureei.

Formarea C.S.I. pune problema aprovizionării cu gaze, piese de schimb şi căi de transport la principalul port de export al ureei din Yuzhnny.

Comerţul internaţional din celelalte ţări din Europa de est este de asemenea în schimbare.

Principalii exportatori de uree în această regiune sînt, convenţional, România şi Ungaria. Polonia a început să înregistreze un mic impact în domeniul comerţului cu uree, doar în ultimii trei ani.

Din 1980 exportul de uree din România a scăzut de la 576 450 t N, la 235 393 t N în 1990. Producţia de amoniac şi uree a înregistrat o scădere bruscă, deoarece materia primă, gazele naturale, nu s-au mai folosit preponderent în industrie, ci pentru utilizări de uz casnic. În Ungaria şi Polonia exporturile actuale de uree, în total, sînt în creştere, trecînd de la 124 000 t N în 1980, la 323 000 t N în 1990. Principala cauză a creşterii exportului în aceste două ţări este micşorarea consumului intern şi necesitatea de a cîştiga valută forte.

În timp ce ţările din Europa de vest îşi măresc importul, alte ţări (în afara celor menţionate) şi-au mărit exportul. Astfel exportul din Orientul Mijlociu a crescut de la 98 000 t N în 1980 la 1,38 mil. t în 1990, în timp ce în aceeaşi perioadă, exportul din Asia de sud-est a crescut cu peste 1/3 ajungînd la 1,06 mil. t N. În aceste regiuni capacităţile instalaţiilor de uree s-au extins, iar în cazul Asiei de sud-est creşterea puternică a cererii de îngrăşăminte cu azot nu a fost afectată de micşorarea importurilor, datorită extinderii capacităţii din regiune.

Principalii exportatori din această regiune sînt Indonezia, Bangladesh şi Malaezia.

În America Latină, ţări ca Trinidad, Venezuela şi, în ultimii doi ani, Mexic, şi-au dezvoltat piaţa pe baza comerţului internaţional. Totuşi pe plan mondial, contribuţia acestora este mai mică.

Astfel exportul total de uree al Americii Latine a însumat puţin peste 700 000 t N în 1990.

Dat fiind enorma cantitate de uree comercializată şi nivelul general al comerţului, nu este surprinzător că sînt mulţi comercianţi responsabili pentru mişcarea produsului către regiunile consumatoare, din care China, Orientul Îndepărtat şi Europa sînt zonele principale. Cea mai importantă organizaţie de comerţ pentru uree este Transammonia, cu sediul în Elveţia. Aceasta manipulează ≅ 1,4 mil. t/an uree şi principala piaţă a acesteia este China, însă pieţele acestei organizaţii sînt larg răspîndite. Alţi comercianţi, care exportă în special în China, sînt: Helm (Hamburg), Rich Co. (Londra) şi Phibro (Londra), ultima este probabil cea mai importantă companie de comerţ din Europa de vest, care exportă în provinciile din China.

Diverse alte companii activează pe pieţele Orientului Îndepărtat. Acestea includ: Con Agra (S.U.A.) Toepfer (Singapore), Cargill (Amsterdam), Samsung (Seul), Norsk Hydro (Oslo) şi Metallgesellschaft (Germania). Printre alte companii de comerţ se includ: Interrore (Belgia), care este agent exclusiv pentru ureea din Nigeria, Unifert (Belgia), Quad Trading (Londra), Primat şi Fersam (Elveţia) şi Nitron şi Transconsult (S.U.A.).

x x x Nitrogen nr. 195, ian/febr. 1992, p.12

L.P.

Situaţia îngrăşămintelor cu azot în Egipt. Cu aproximativ 20 ani în urmă, Egiptul producea suficiente produse agricole pentru populaţia sa. În anii recenţi, ritmul de creştere al populaţiei a ajuns atît de mare încît nu mai poate satisface necesarul intern de produse agricole în proporţie de 50%. Majoritatea terenului din Egipt se află în deşert, astfel că cea mai mare parte a agriculturii este concentrată pe solul aluvionar fertil aflat de-a-lungul Nilului şi în deltă. Suprafaţa existentă nu satisface necesarul de produse agricole al populaţiei în continuă creştere, care se prevede să se dubleze în anul 2 000 faţă de 1976 cînd a fost de 33 milioane. De aceea guvernul egiptean a răspuns la această criză intuind un proiect ambiţios, care cuprinde extinderea suprafeţei agricole în deşert, în vestul şi estul deltei Nilului şi în vestul rîului, utilizînd apa din Nil pentru o vastă reţea de irigaţii. O mică suprafaţă va fi de asemenea valorificată la nord de Sinai, utilizînd, în principal, aspersoare.

Producţia de îngrăţăminte cu azot din Egipt se bazează pe uree.

Totuşi, autorităţile din domeniul agriculturii au întreprins multe teste, care au demonstrat că azotatul de amoniu dă rezultate mai bune decît ureea, acţionează mai rapid şi, prin urmare, cu rezultate mai bune pentru solul deşertului. De aceea guvernul a aprobat proiectul Abu Qir II, prin care viitoarele extinderi se vor realiza în domeniul azotatului de amoniu, mai degrabă decît în domeniul ureei.

În 1990, Egiptul a produs 672 000 t N îngrăşăminte cu azot, din care 186 000 t azotat de amoniu şi 436 000 t uree. Consumul în acelaşi an a fost 265 000 t azotat de amoniu şi 404 000 t uree, ilustrînd necesitatea importului de azotat de amoniu de 72 000 t N.

În 1989 şi 1990, Egiptul a exportat cantităţi mici de uree, 14 000 t şi respectiv 32 000 t. Prin punerea în funcţiune a complexului Abu Qir II, lipsa de îngrăşăminte cu azot va fi eliminată. Pe termen scurt, Egiptul devine un exportator de îngrăşăminte cu azot. În 1990, Egiptul a exportat ≅ 4000 t amoniac. Aceasta se datoreşte, parţial, dezvoltării complexului Abu Qir II, care include un terminal pentru exportul de amoniac, care a intrat în funcţiune în noiembrie 1990. Terminalul poate exporta peste 200 t/zi amoniac. Complexul Abu Qir II a fost realizat pe baza unui contract încheiat de firma Abu Qir Fertilizers & Chemical Industries Co. şi Uhde Gmbh din Germania în 1988 şi a fost parţial finanţat de Germania.

Complexul se află lîngă instalaţia existentă la Abu Qir, care produce 1 000 t/zi amoniac şi 1 550 t/zi uree. Noul complex include o instalaţie de amoniac de 1 000 t/zi, o instalaţie de acid azotic de 1 830 t/zi şi una de azotat de amoniu de 2 400 t/zi. Instalaţiile de acid azotic şi de azotat de amoniu vor fi printre cele mai mari pe plan mondial.

În condiţiile împrumutului din Germania prin Kreditanstalt für Wiederafbau (KfW), întregul complex este proiectat conform standardelor de protecţie a mediului înconjurător. Conţinutul de oxizi de azot din gazele reziduale de la instalaţia de acid azotic, este deosebit de scăzut, de 160 ppm NO_x şi toate produsele de condensare din proces şi în general reziduale, sînt tratate şi recirculate în instalaţie.

Evoluţia situaţiei îngrăşămintelor cu azot din Egipt este prezentată în tabelul 2.

Ureea se produce în două instalaţii. Firma Abu Qir Fertilizers produce uree la Abu Qir I, în timp ce Société El-Nasr d'Engrais et des Industries Chimiques (SEMADCO) produce uree la Talkha.

Tabelul 2
EVOLUŢIA SITUAŢIEI ÎNGRĂŞĂMINTELOR CU AZOT ÎN EGIPT (mii t N)

	1986	1987	1988	1989	1990
Producţia	593	609	679	678	672
din care:					
Azotat de amoniu	189	179	204	193	186
Sulfat de amoniu	13	14	6	10	12
Uree	356	380	432	437	436
Consumul	656	677	763	784	768x
din care:					
Azotat de amoniu	296	224	263	259	265x
Sulfat de amoniu	31	37	23	66	62x
Uree	299	380	435	420	404x
Importul	67	88	103	137	122
Azotat de amoniu	19	45	64	81	72
Sulfat de amoniu	48	43	30	56	50
Exportul	–	–	8	16	35
Azotat de amoniu	–	–	8	2	3
Uree	–	–	–	14	32

x) Estimări

Azotatul de amoniu este produs tot la aceste două instalaţii ca şi la instalaţia Helwan aparţinînd firmei Al-Nasr Coke şi Chemical Manufacturing Co., la instalaţia de la Kima aparţinînd firmei Aswan cu Egyptian Chemical Industries Co. şi cu SEMADCO la industria de la Attakka, Suez, unde se produce şi sulfat de amoniu. Firma Deutsche Engineering der Voest-Alpine Industrieanlagenbau Gmbh construieşte în prezent o instalaţie de 1 000 t/zi azotat de amoniu pentru SEMADCO la Suez. Instalaţia, care va intra în funcţiune la mijlocul anului 1993, se va baza pe procedeul DE/Stamicarbon şi va contribui la satisfacerea în totalitate a necesarului de îngrăşăminte cu azot în Egipt.

SEMADCO, de asemenea, studiază posibilitatea extinderii complexului de la Suez şi anume adăugarea unei noi instalaţii cu o capacitate de 1 000 t/zi amoniac. Proiectul este încă în stadiu preliminar şi nu se prevede să intre în funcţiune înainte de mijlocul anilor '90. Complexul Abu Qir II se prevede să funcţioneze la capacitatea proiectată în 1993, cînd noua instalaţie de azotat de amoniu a firmei SEMADCO va intra în funcţiune.

x x x Nitrogen, nr. 195, ian/febr. 1992, p.14

L.P.

Probleme de protecţia mediului înconjurător în industria acidului sulfuric. Concernele de protecţie a mediului înconjurător intervin cu restricţii în industria acidului sulfuric. Utilizarea acestuia în producţia de clorofluorcarboni (CFC) este în atenţie datorită conţinutului de clor al CFC care distruge stratul de ozon din atmosferă. Pe termen scurt, închiderea instalaţiilor de CFC va avea un efect advers asupra consumului de acid sulfuric. Una din principalele pieţe ale acidului fluorhidric (care utilizează acid sulfuric în fabricarea sa), a fost, pînă nu demult, în obţinerea CFC. Pînă acum cîţiva ani sectorul CFC a constituit o industrie dezvoltată. Însă contribuţia acestora la distrugerea stratului de ozon, a dus la apariţia legilor restrictive în utilizarea lor. Din 1986, Montreal Protocol a cerut reducerea nivelului producţiei de CFC.

Consiliul de protecţie al mediului înconjurător al Comunităţii Europene a fixat termenul iulie 1997 ca dată pentru completa interzicere a producerii de CFC sau a altor produse chimice, care distrug ozonul. CFC, care nu este utilizat numai în aerosoli, ci de asemenea ca agenţi de spumare şi de răcire, constituie totuşi o problemă pentru stratul de ozon, datorită conţinutului de clor al acestora.

În S.U.A., recent, s-a anunţat oprirea producţiei de CFC în anul 1995, cinci ani mai devreme decît anunţul menţionat în Montreal Protocol. Această situaţie se datorează noilor date transmise de European Stratospheric Ozone Experiment şi de US National Aeronautics and Space Administration, care prevăd pierderi masive de ozon în emisfera nordică. Drept înlocuitori de CFC vor fi compuşii cu conţinut mic de clor sau fără clor, ca de exemplu hidroclorofluorcarbonul (HCFC) şi hidrofluorcarbonul (HFC). Totuşi, preşedintele Bush a anunţat Agenţiei de protecţie a mediului înconjurător, datele pentru eliminarea treptată şi a HCFC pînă la interzicere în anul 2 030.

Firma Hoechst, Germania, un mare producător de CFC, a anunţat în 1991 că va opri producţia acestui produs în anul 1994 şi a abandonat în prezent proiectul de producere a HCFC 123. De asemenea a menţionat că nu va mai vinde HFC 134 înainte de testarea completă a toxicităţii. Du Pont a anunţat recent construirea primei mari instalaţii pe plan mondial de producere a HFC 125. Instalaţia, cu sediul la Deepwater în New Jersey, va intra în funcţiune la mijlocul anului 1992. Instalaţia va avea de asemenea o secţie de HCFC 124. Deepwater a fost sediul celei mai mari instalaţii de CFC 11, care a fost închisă în 1991 de Du Pont.

Între timp, firma Ausiment a planificat o instalaţie, care va produce o alternativă a CFC la Porto Marghera, lîngă Veneţia. În Anglia, firma ICI va opri producţia de CFC 11 şi 12 la începutul anului 1993.

Consumul de acid sulfuric în *industria de prelucrare a ţiţeiului* este de asemenea în atenţie. Acidul sulfuric, care este utilizat drept catalizator în alchilarea petrolului, a fost, în ultimii ani, înlocuit din ce în ce mai mult, cu acidul fluorhidric, fiind un catalizator mult mai eficient. Totuşi, o anulare a acestei tendinţe s-a remarcat recent în urma diverselor incidente, care au produs scăparea acidului fluorhidric în atmosferă. Nou este totuşi faptul că noile procedee nu mai folosesc nici acid sulfu-

ric, nici acid fluorhidric în procesele de alchilare şi anume se trece pe catalizatori solizi. Deja California a propus recent interzicerea utilizării acidului fluorhidric în rafinăriile din acest stat.

În Europa interzicerea descărcării apelor reziduale cu conţinut de acid, provenite de la fabricarea *dioxidului de titan* prin procedeul sulfat, a fost încheiată la sfîrşitul anului 1989, cu excepţia instalaţiilor din Spania, Franţa şi Marea Britanie, care se vor conforma legislaţiei EEC la sfîrşitul anului 1992. Multe instalaţii din Europa şi în special din S.U.A. au trecut pe procedeul pe bază de clor, acceptabil din punct de vedere al protecţiei mediului, astfel contribuind la reducerea consumului de acid sulfuric.

O scădere a consumului de acid sulfuric s-a remarcat şi în *industria de detergenţi*. Consumul mare de acid sulfuric se află în două sectoare principale şi anume: drept component în producţia polifosfatului, din care tripolifosfatul de sodiu (STPP) este cel mai important, şi în sulfatarea sau sulfonarea moleculelor organice pentru producerea agenţilor activi de suprafaţă anionici. Elveţia este în prezent singura ţară, care a impus interzicerea totală a detergenţilor cu conţinut de fosfaţi, deşi cantităţile de STPP utilizate sînt limitate prin lege în Austria, Italia, Germania şi Norvegia şi prin hotărîri voluntare în alte ţări din Europa.

Detergenţii fără fosfaţi au cîştigat teren în Marea Britanie, Franţa şi Spania.

Cu toată această situaţie, o serie de noi instalaţii de acid sulfuric, construite pe plan mondial, vor mări consumul de acid sulfuric, în America de Nord la 670 000 t pînă în anul 2 000, faţă de 450 000 t în prezent şi în Europa la 350 000 t în anul 2 000, faţă de 310 000 t în prezent.

x x x Sulphur, nr. 219, mar/apr, 1992, p. 3

L.P.

Dezvoltarea industriei de ţiţei din Comunitatea Statelor Independente analizată în noile viziuni ale East-West Center. Raportul încheiat de East-West Center (E-WC), 1777 East-West Rd., Honolulu, menţionează că producţia rafinăriilor, după ce a ajuns la 9,7 mil. b/zi în anul 1987, a început să descrească, ajungînd la mai puţin de 9,1 mil. b/zi în 1990. Acest declin s-a datorat, în primul rînd, dispariţiei furnizorilor de ţiţei şi a degradării continue a rafinăriilor existente, care aveau o capacitate de distilare de aproximativ 10 mil. b/zi în anul 1990.

În 1991, datorită descreşterii bruşte prevăzute în producţia de ţiţei şi agravării situaţiei în domeniul înlocuirii sau perfecţionării echipamentului şi al furnizării de materiale, producţia rafinăriilor a scăzut în continuare la mai puţin de 9 mil. b/zi.

E-WC menţionează că în CSI s-a înregistrat o scădere a consumului de produse

Tabelul 3

SITUAŢIA INDUSTRIEI PETROLULUI ÎN FOSTA U.R.S.S.

	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991[1]
Producţia totală de ţiţei	595,3	614,8	624,2	624,3	607,3	570,5	505 – 515
– Ţiţei	583,0	599,3	606,8	605,9	589,1	552,3	487 – 495
– Gaze condensate	12,3	15,5	17,4	18,4	18,2	18,2	18 – 20
Producţia rafinăriilor	472,4	479,9	484,4	480,8	475,5	455,5	430 – 440
Produse							
– Consumul[2]	424,7	425,1	427,4	421,7	420,1	408,2	390 – 400
– Păcură de fumal	177,2	170,6	166,9	153,8	150,6	142,2	135 – 140
– Combustibil Diesel	87,3	90,4	90,9	93,5	94,5	92,2	85 – 90
– Benzină	57,7	58,5	58,6	60,0	60,9	59,9	58 – 60
Export total	166,7	186,3	195,8	205,2	184,7	158,5	95 – 125
– Ţiţei	117,0	129,5	136,6	144,2	127,3	108,6	58 – 83
– Produse petroliere	49,7	56,8	59,2	61,0	57,4	50,0	32 – 55
Import total	14,4	16,6	16,1	21,8	15,2	10,9	7 – 15
– Ţiţei	12,4	14,6	14,0	19,8	13,3	8,2	5 – 10
– Produse petroliere	2,0	2,0	2,2	1,9	1,9	2,7	2 – 5
Export net ţiţei	152,3	169,7	179,7	183,4	169,5	147,6	93 – 113

[1] Estimare

[2] Include combustibil pentru rafinării, schimbări de stoc

petroliere în anul 1990 la mai puţin de 8,2 mil. b/zi faţă de 8,4 mil. b/zi în 1989 şi faţă de 1987 cînd s-a înregistrat un vîrf de 8,5 mil. b/zi. Micşorarea s-a datorat, în principal, scăderii substanţiale a cererii de păcură de furnal, din 1981 cînd a atins un maximum de peste 4 mil. b/zi, ajungînd la 3 mil. b/zi în 1990. Consumurile altor tipuri de produse petroliere, ca de exemplu combustibilul diesel şi benzina au înregistrat scăderi şi mai mari de 2,4% şi respectiv 1,6% ajungînd în 1990 la 2 mil. b/zi şi respectiv 1,5 mil. b/zi. În tabelul 3 se prezintă evoluţia situaţiei industriei petrolului din fosta U.R.S.S. în perioada 1985-1991.

x x x Hydroc. Process., nov. 1991, p. 37

L.P.

Industria gazelor naturale pe plan mondial. Perspectivele industriei de gaze naturale contribuie la înţelegerea creşterii importanţei combustibililor gazoşi, în cadrul consumului energetic pe plan mondial.

O privire generală asupra cererii şi ofertei de energie, demonstrează rolul pe care îl au gazele naturale în cadrul industriei produselor energetice pe plan mondial.

Combustibilii fosili: ţiţeiul, gazele şi cărbunii, constituie combustibilii dominanţi pentru economia ţărilor cu industrie dezvoltată şi această situaţie va rămîne astfel şi în viitor.

Ţiţeiul însumează aproximativ 40% din consumul total de combustibili fosili, gazele naturale aproximativ 21% şi cărbunele aproximativ 27%. Împreună, aceşti combustibili fosili reprezintă aproximativ 88% din necesarul de combustibili pe plan mondial. Gazele naturale constituie factorul major în balanţa energetică.

America de Nord (S.U.A. şi Canada) consumă aproximativ 28% din produsele energetice totale, urmată de Europa de est cu 23% şi de Orientul îndepărtat cu 21%. Se estimează că al treilea mare consumator de combustibili este China, care are cel mai mare consum de cărbune şi consumul total de produse energetice a crescut cu aproximativ 1/3 în perioada 1980-1989. Producţia şi consumul de gaze naturale au crescut ferm în anii '80. În 1989, U.R.S.S. şi S.U.A. erau producătorii şi consumatorii principali de gaze naturale. Împreună, aceste două ţări însumau peste 60% din consumul mondial de gaze naturale.

Principala creştere a producţiei de gaze pe plan mondial, s-a înregistrat în U.R.S.S., care este furnizorul principal al ţărilor cu industrie dezvoltată din Europa de vest.

Producţia de gaze din Rusia a crescut cu peste 80% din 1980, în principal datorită completării, la începutul anilor '80, a sistemului extins de conducte spre Germania, Franţa şi Italia.

Aproximativ 1,5 T.c.f. (trilioane cubic feet) pe an, gaze din rezervele de la Groeningen, Olanda, împreună cu aproximativ 1 T.c.f. pe an din Norvegia şi Marea Nordului sînt transportate prin conducte în sistemul de combustibili din Europa de vest. În plus, aproximativ 2 T.c.f. pe an gaze din Rusia sînt pompate spre Europa de vest, alături de alte 1,5 Tc.f. spre ţările Europei de est. La aceste conducte se adaugă şi cele de gaze naturale lichefiate (GNL) şi anume cea din Algeria către Europa (aproximativ 1 T.c.f./an) şi cele din Indonezia şi alte ţări din Oceanul Pacific spre Japonia (aproximativ 1,6 T.c.f./an).

Consumul mondial de gaze naturale a crescut continuu de la 53 T.c.f. în 1980, la 72 T.c.f. în 1989. Creşterea s-a înregistrat în toate regiunile cu excepţia Americii de Nord, iar cel mai susţinut ritm de creştere l-au realizat ţările din Orientul Mijlociu. Consumul în America de Nord a scăzut în cinci din ultimii nouă ani.

Totuşi, consumul a crescut cu 2 T.c.f. din 1987 şi, în 1989, consumul Americii de Nord a reprezentat 30% din consumul mondial.

Cererea de gaze naturale în Europa de est (exclusiv U.R.S.S.) a crescut la 1,112 T.c.f. în 1989. Europa de est a fost aprovizionată, în mare măsură, cu gaze naturale din U.R.S.S. În 1989 ţările din Europa de est au reprezentat 40% din consumul mondial de gaze naturale.

America Centrală şi America de Sud şi-au mărit consumul de gaze cu 0,804 T.c.f. între 1980 şi 1989. Argentina şi Venezuela reprezintă aproximativ 37% din consumul total al regiunii.

Consumul în Europa de vest a crescut cu aproximativ 1,432 T.c.f. în anii '80, cu R.F.Germania şi Marea Britanie, care au consumat aproximativ 23% fiecare, din consumul total al Europei de vest.

Consumul Orientului Mijlociu a crescut, în perioada 1980-1989, de la 1,475 la 3,426 T.c.f.

Arabia Saudită este consumatorul principal din această regiune, reprezentînd 31% din total.

În Africa, Algeria însumează aproximativ 53% din consumul total, urmată de Egipt cu 19%.

În Orientul Îndepărtat, Japonia a reprezentat aproximativ o treime din consumul total de gaze naturale din această zonă, crescînd de la 0,943 T.c.f. la 1,628 T.c.f. în perioada 1980-1989.

Statele Unite şi Canada, în mod tradiţional, au fost ţările cu consumul cel mai mare de gaze naturale, în principal datorită dezvoltării industriei şi datorită sistemului de distribuţie al acestora timp de peste 60 ani. Însă dezvoltarea rezervelor de gaze naturale şi a sistemului de conducte ale U.R.S.S. spre Europa, a contribuit la creşterea cererii în aceste zone. Totuşi, avînd în vedere desmembrarea U.R.S.S., odată cu situaţia precară economică, există o legitimă îndoială că industria de gaze naturale din această zonă îşi va mai putea continua o creştere rapidă.

Rezervele mondiale de gaze naturale cuprind aproximativ 42% din rezervele totale mondiale de combustibili fosili. Cifrele nu sînt sigure, trebuind să fie mereu revizuite în sus sau în jos. De exemplu, rezervele de gaze naturale din S.U.A. au scăzut semnificativ în 1987 datorită reducerii rezervelor din versantul nordic din Alaska, fiind considerate neeficiente, ţinînd seama şi de transport pînă la piaţa respectivă. Gazele există în această zonă însă nu pot fi competitive pe pieţe în condiţiile economice actuale. Pe de altă parte industria nu poate şti cît de multe rezerve există, pentru simplu motiv că cea mai mare parte a gazelor naturale au fost găsite accidental, cercetînd zăcămintele de ţiţei. De asemenea, nu se ştie dacă rezervele cunoscute de gaze naturale sînt exploatate în totalitate. Cererea pe plan mondial stimulează cercetările atît în domeniul ţiţeiului cît şi al gazelor naturale. Ca un exemplu, rezervele cele mai mari de gaze naturale de la Panhandle şi Hugoton din S.U.A. au fost iniţial apreciate la ≅ 20 T.c.f. În urma dezvoltării acestor zăcăminte, s-a constatat că rezervele probabile recuperabile sînt de ordinul 65 T.c.f.

Din rezervele cunoscute de gaze naturale 70% se găsesc în C.S.I. şi Orientul Mijlociu.

În ceea ce priveşte gazele naturale lichefiate, acestea însumează aproximativ 18% din producţia totală de produse petroliere lichide din S.U.A. şi aproximativ 70% din materiile prime pentru etilenă şi alte produse petrochimice de bază. Pe baza tendinţelor actuale ale producţiei de ţiţei şi gaze naturale, gazele lichefiate se prevede să reprezinte, în S.U.A., în anul 2 000, aproximativ 25-30% din total. Actuala producţie de gaze naturale lichefiate este în jur de 4,7 mil. b/zi şi însumează ≅ 7,3% din producţia totală de produse lichefiate petroliere.

Pe plan mondial sînt 1 473 instalaţii de prelucrare a gazelor, din care 1 273 sînt în S.U.A. şi Canada . Totuşi, multe din instalaţiile din S.U.A. sînt mici sau foarte mici, prelucrînd doar 1-5 mil. T.c.f./zi. În schimb, media recuperării GNL în S.U.A. este de ≅ 30 barili per mil. cubic feet/zi, în comparaţie cu ≅ 24 barili pe plan mondial.
Perspectivele pe plan mondial sînt de dezvoltare a industriei de gaze lichefiate.
Împreună, gazele naturale şi gazele lichefiate reprezintă în prezent ≅ 56% din producţia totală de ţiţei şi gaze. Consumul mondial de gaze naturale va creşte rapid în viitorul apropiat, deoarece tendinţa în ţările cu industrie dezvoltată este de înlocuire a instalaţiilor, care funcţionează pe bază de cărbune, cu instalaţii pe bază de gaze naturale, această situaţie fiind şi un răspuns la iniţiativele în ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător.

x x x Hydroc. Process, nov. 1991, 1146-C

L.P.

Tendinţe pe piaţa edulcorantelor. Pînă în prezent 75% din piaţa totală a substituenţilor de zahăr cifrată la 1 mrd. $, revenea produsului aspartam comercializat sub marca NUTRA SWEET, cu o putere edulcorantă de 200 ori mai mare faţă de cea a zahărului. Deoarece la 14 decembrie 1992 urma să expire brevetul asupra acestui preparat, competitorii vor produce versiuni generice ale aspartamului, cel mai popular edulcorant, pe plan mondial. Un concurent puternic al preparatelor pe bază de aspartam se apreciază a fi însă SWEETENER 2000, lipsit de calorii şi cu o putere edulcorantă de 10 000 ori mai mare decît cea a zahărului. Noul preparat, care a fost descoperit de cercetătorii din Lyon, Franţa, şi fabricat din arilureе şi guanidine trisubstituite, prezintă, comparativ cu aspartam şi alţi substituenţi de zahăr, în curs de dezvoltare, însemnate avantaje de cost. După aprecierea companiei producătoare, Nutra Sweet Company, SWEETENER 2000 poate fi utilizat şi la coacere, are un timp de înjumătăţire nedefinit şi un cost de producţie de < 1%/ 0,453 kg (în timp ce după opinia analiştilor industriali costul de producţie al preparatului NUTRA SWEET se ridică la 50$/0,453 kg). Avînd în vedere că Monsanto Company nu intenţionează să ceară aprobarea FDA, pentru noul edulcorant, decît în 1994, piaţa preparatelor pe bază de aspartam se va dezvolta în continuare. Dar vînzările anuale de NUTRASWEET se estimează că vor scade, în primul an, cu 250 mil.$, deoarece datorită termenului de protecţie de brevet, competitorii forţează compania să îl vîndă la preţuri mai reduse. Apariţia pe piaţă a altor substituenţi ai zahărului, în viitorii cîţiva ani, va necesita în cazul preparatului NUTRASWEET, pentru menţinerea nivelului profitului, un cost de producţie mai redus. Preparatele de substituţie concurente, pentru care s-a cerut deja aprobarea FDA, sucraloze (Johnson & Johnson) şi alitume (Pfizer) sînt de 600 de ori şi respectiv 2000 de ori mai puternic edulcorante decît zahărul. Nutra Sweet lucrează de cîţiva ani în vederea dezvoltării de noi preparate de mare potenţial, care să prezinte avantajul unui cost redus de producţie, comparativ cu aspartam şi alţi edulcoranţi artificiali.

x x x Chem. Mark. Rep., 1, apr. 1991, p.9, 17

M.M.

Substanţele farmaceutice vrac deţin o pondere însemnată în industria produselor chimice fine. Potrivit unui studiu efectuat de analişti belgieni, de la Arthur D.Little International Inc., substanţele farmaceutice vrac - cu vînzări ce depăşesc 3 mrd.$, deci cu o piaţă în creşterea rapidă - reprezintă un sector însemnat al industriei produselor chimice fine. Se apreciază, totuşi, că se manifestă o lipsă de interes al marilor producători de produse chimice fine, atribuit structurii fragmentate de cumpărare, care determină ca intermediarii să reprezinte elemente indispensabile, în vînzări şi distribuţie. În cazul acestei pieţe, de asemenea, se consideră faptul că dinamicile de piaţă foarte competitive şi importanţa tehnologică limitată, au roluri distincte.
În ultimul timp se manifestă tendinţa de a schimba situaţia existentă în privinţa substanţelor farmaceutice vrac, inclusiv ieşirea de pe piaţă a cîtorva competitori mici şi agresivi şi orientarea crescîndă către o diferenţiere competitivă. În acest context se consideră faptul că piaţa substanţelor farmaceutice vrac ar trebui să devină mai atractivă pentru marii furnizori, pe termen mediu. Valoarea producţiei de substanţe farmaceutice vrac, de sinteză organică, se estimează că totalizează aproximativ 7-8 mrd. $, marcînd o pondere, în vînzările industriei produselor chimice fine, de aproximativ 40% şi în vînzările industriei farmaceutice de preparate fine, de 7%.
Totuşi, din producţia totală numai o parte, în valoare de aproximativ 3 mrd. $, este destinată vînzării pe piaţă, restul fiind captată de producţia de preparate farmaceutice.
Baza de cumpărare fragmentată, în cadrul pieţei, include companii farmaceutice de mărime mică pînă la medie, în special cele producătoare de medicamente generice şi de medicamente curente (cu vînzare liberă).
Extinzîndu-se în toate zonele geografice, aceşti cumpărători, în mod frecvent, necesită produse în cantităţi mai mici de 100 kg/an. Cele mai multe produse înregitrează vînzări însumînd mai puţin de 10 mil. $, corespunzător la o piaţă în jur de 200 t/an, la un preţ de 50$/kg.
Previziunea de creştere a producţiei de substanţe farmaceutice vrac este considerată, în mod special, favorabilă şi ar trebui să depăşească pe cea privind industria de produse chimice fine. Dar respectiva creştere ar putea fi alimentată prin importanţa şi popularitatea în creştere atît a medicamentelor curente cît şi a celor generice. Preparatele bazate pe ingrediente active nebrevetate vor fi vîndute pe piaţa comercială, în timp ce majoritatea furnizorilor de medicamente curente şi medicamente generice se reintegrează greu în sinteza de produse chimice fine.

x x x Chem. Markt. Rep., 11 febr. 1991, p. 9, 26

M.M.

Consumul de materiale plastice armate. La nivel european consumul de materiale plastice armate cu fibre va creşte şi în primii 5 ani ai acestui deceniu, dar într-un ritm mai lent decît în deceniul precedent. Aceste aprecieri au fost făcute de către specialiştii firmei Frost Sullivan, firmă specializată în studii de piaţă. După ce consumul s-a redus în anul 1991, la finele anului 1992 se va înregistra o creştere a consumului de materiale plastice armate cu fibre. Specialiştii firmei amintite apreciază că pînă în 1995 consumul de materiale plastice armate cu fibre va creşte anual cu 6%. Volumul total al consumului de materiale plastice armate cu fibre va creşte valoric de la 4,53 mrd.$ S.U.A. în 1990, la aproape 6,52 mrd.$ S.U.A. în 1995. Aceasta corespunde unei creşteri cantitative de la 1,23 mil. t la 1,67 mil. t.
Se apreciază că şi în continuare la materialele termoplastice creşterile consumului vor fi mai mari decît în cazul materialelor termorigide.
În anii '80 materialele termorigide au constituit trei pătrimi din totalul materialelor plastice armate cu fibre necesare. Acest volum a scăzut, ajungînd în 1990 la 70%

şi se prevede o continuare a fenomenului de reducere a necesarului de materiale termorigide. În 1990 încasările din vînzările de materiale termorigide armate cu fibre s-au ridicat la un total de 2,7 mil. $, iar în 1995 se va înregistra o creştere, ajungîndu-se la 3,7 mil. $ S.U.A.
Cele mai mari consumuri se înregistrează la poliester, răşini epoxidice, vinilesteri şi compuşi fenolici. În 1990 valoarea vînzărilor de materiale termolplastice s-a ridicat la 1,8 mrd. $ S.U.A. Se apreciază că pînă în 1995 această valoare se va ridica la 2,8 mrd. $ S.U.A. Cu poliamide s-a obţinut în 1990 aproape jumătate din totalul cifrei de afaceri realizate din materiale termoplastice, dar trebuie să se ţină cont de faptul că va creşte cererea de poliolefine şi PPE/PPO. Se apreciază că PBT/PET şi compuşii stirenici vor fi mai puţin apreciaţi în viitor, deşi consumul acestor materiale va creşte pînă în 1995.

x x x Chemische Rundschau, nr. 8, 1992, p. 6
R.S.

Acord între firmele Ciba Geigy şi FMC. Între firmele Ciba Geigy şi FMC Corporation (SUA) s-a încheiat un acord în urma căruia firma FMC urmează să comercializeze substanţe antiinflamabile, agenţi de înmuiere şi produse chimice pentru tratarea apei, pe care le produce Ciba-Geigy.

x x x Chemische Rundschau, nr. 10, 1992, p. 6
R.S.

În Elveţia s-a sistat producţia de anvelope. În Elveţia s-a sistat producţia de anvelope pentru autovehicule. Ultimul producător de pneuri şi profile din cauciuc din Elveţia, Malaya AG, îşi va desfăşura producţia în Cehoslovacia. Această firmă a încheiat un acord cu firma Barum din Otrovice, datorită costurilor ridicate pe piaţa elveţiană şi datorită concurenţei.
În 1991 firma Malaya a produs aproximativ 300 000 pneuri, cifra de afaceri obţinută astfel fiind de 60,5 mil. F, acoperindu-se necesităţile pe piaţa din Elveţia în proporţie de 7%. Pneurile "Malaya" nu urmează să dispară de pe piaţa elveţiană. Pneurile realizate în Cehoslovacia vor fi prevăzute cu menţiunea "Made in Europe-Swiss Licence" şi vor fi importate de către Elveţia. Firma Barum fabrică pneuri din 1992 şi produce anual 2,5 mil. bucăţi.

x x x Chemische Rundschau, nr. 10, 1992, p. 6
R.S.

O nouă societate mixtă. Firma ABB Flakt AB, sucursala concernului ABB (alcătuit din firme suedeze şi elveţiene), a format o societate mixtă împreună cu o firmă ucraineană societatea mixtă Eco Engineering, specializată în instalaţii pentru protecţia mediului. La formarea acestei societăţi mixte, firma ABB participă, conform afirmaţiilor propriilor reprezentanţi, cu 60% din totalul capitalului.

x x x Chemische Rundschau, nr. 10, 1992, p. 7
R.S.

Sandoz preia acţiuni ale firmei Systemix. Concernul elveţian Sandoz a reuşit să obţină 4011684 acţiuni de la firma Systemix Inc. din Paolo Alto (California). Astfel sucursala americană a concernului Sandoz, Sandoz Holdings Corp. a preluat 49% din acţiunile firmei Systemix. Dacă Sandoz va obţine încă 1982,149 acţiuni ale firmei amintite va deţine 60% din totalul acţiunilor firmei Systemix. Astfel firma Sandoz va deţine primul loc pe plan mondial în domeniul imunologiei.

x x x Chemische Rundschau, nr.8, 1992, p. 8
R.S.

Societate mixtă specializată în realizarea de gaze industriale. Firma suedeză producătoare de gaze industriale AGA AB, urmează să formeze o societate împreună cu întreprinderea pentru oţeluri Vitkovice din Cehoslovacia. Ambele părţi vor participa în mod egal la formarea acestei societăţi mixte. În cadrul acestei societăţi mixte, AGA -Vitkovice, urmează să se realizeze gaze industriale pentru întreprinderea din Vitkovice şi apoi pentru toţi beneficiarii din Cehoslovacia. În total urmează să se investească 150 mil. coroane suedeze. Instalaţia productivă se va construi în Cehoslovacia.

x x x Chemische Rundschau, nr.8, 1991, p.16
R.S.

Colaborare între firmele Ciba-Geigy şi Plasmon. Concernul Ciba-Geigy cu sediul la Basel şi firma Plasmon Ltd, Cambridge, Marea Britanie, vor conlucra pentru a pune la punct o nouă generaţie de compact-discuri, care pot fi imprimate.
După cum arată purtătorul de cuvînt al firmei Ciba Geigy, urmează ca în Elveţia să fie pusă la punct o nouă tehnică de acoperire cu peliculă fină. În prezent nu există încă o tehnică pusă la punct pentru realizarea în serie a acestor discuri de tip nou.
Urmează să fie rezolvată apoi şi problema viabilităţii acestor discuri.

x x x Chemische Rundschau, nr.8, 1992, p. 3
R.S.

Firma Merck este din nou dispusă să cumpere. Firma E. Merck din Darmstadt este interesată să preia firma Bender Hobein. Acest lucru rezultă dintr-un comunicat înaintat de firma Merck Departamentului Comerţului. Firma Bender Hobein este specializată în comerţul en gros cu materiale, aparate, substanţe chimice de laborator. După cum afirma directorul sectorului "Reactanţi" al firmei Merck, firma Merck a făcut de mai multe decenii afaceri cu firma Bender Hobein.
Preluînd această firmă, Merck va face faţă necesităţilor de servicii complexe în domeniul activităţilor de laborator. Conform declaraţiei unui om de afaceri, Comisia Federală a Cartelului a hotărît că firma Bender Hobein trebuie să dispună de autonomie şi să funcţioneze ca firmă de comerţ.

x x x Chemische Rundschau, nr.8, 1992, p. 1
R.S.

Colaborare între firmele Engelhard şi Kali Chemie. Firmele Engelhard Corporation, Iselin (N.J.) şi Kali-Chemie AG., Hanovra, vor forma o societate mixtă, Engelhard Kali-Chemie G.mbtt, Hanovra/Nienburg. Astfel, firma americană deţine o parte din acţiunile firmei KALI Chemie, un producător important de catalizatori pentru sisteme de evacuare a gazelor, sisteme ce se folosesc la automobile. Firma Engelhard va investi 25 mil. $ în construirea unei noi unităţi productive, destinate fabricării de catalizatori. Astfel, urmează ca cererea de catalizatori pentru motoare de automobile să fie satisfăcută.
Această nouă unitate productivă va înlocui unitatea productivă existentă de la Nienburg şi aparţinînd firmei Kali Chemie. Noua unitate productivă va lucra în 1993 la întreaga sa capacitate. Astfel se vor putea oferi anual pe piaţa europeană 6 000 unităţi catalizatori pentru eliminarea gazelor. Firma Engelhard are la Nienburg şi la Hanovra 115 angajaţi.

x x x Chemische Rundschau, nr. 8, 1992, p. 8
R.S.

Dezvoltări recente în tehnologiile utilizate pentru producerea amoniacului.

Una din părţile cele mai solicitate dintr-o instalaţie de amoniac este secţia de reformare.

Dezvoltările recente în tehnologie şi în operaţiunile de funcţionare sînt orientate spre perfecţionarea măsurilor de protecţie şi găsirea alternativelor cu riscuri şi cu consumuri energetice mai mici. O importantă perfecţionare în ceea ce priveşte eficienţa generării gazului de sinteză, a apărut încă în anii '40 şi '50 prin dezvoltarea reformării cu abur catalitice. În afară de posibilitatea recuperării eficiente a căldurii reziduale, faptul că o parte din hidrogenul din gazul de sinteză provine din hidrocarburi, conferă procesului un avantaj în ceea ce priveşte eficienţa termică. Aceasta este maximă atunci cînd materia primă este metanul (gazele naturale), deoarece acesta are raportul H:C cel mai înalt dintre toţi combustibilii fosili. Este de asemenea cea mai bună materie primă pentru reformare din punct de vedere, nu numai al costului, ci şi al funcţionării, deoarece este mai puţin periculos în distrugerea catalizatorului.

Deci, gazele naturale, în orice situaţie, constituie materia primă preferată şi datorită abundenţei lor, sînt utilizate în majoritatea ţărilor pe plan mondial. Uneori sînt folosite alte materii prime, fiind incluse: gazul de cocserii, gazele de carburator-Lurgi-(care conţin proporţii acceptabile de monoxid de carbon şi hidrogen însă au un conţinut mic de hidrocarburi uşoare necesitînd conversie), gaze de sondă (etan, propan şi butan) şi benzină uşoară. Din motive tehnice, procedeele de reformare cu abur, nu pot accepta, drept materii prime, fracţii mai grele decît benzina, pe de o parte pentru că este dificil de a elimina sulful pînă la un nivel scăzut, necesar pentru a împiedica otrăvirea catalizatorului, iar pe de altă parte, datorită moleculelor mari a acestora şi a conţinutului înalt de carbon.

Pentru a produce amestecul de gaz de sinteză şi hidrogen în raportul stoichiometric cerut de 3:1, pentru sinteza amoniacului, este necesar de a introduce aer, din care este utilizat conţinutul de oxigen. De obicei, aerul este introdus imediat după reacţia de reformare cu abur şi aceasta înseamnă că este necesar de a avea siguranţa că nu tot metanul este convertit în reacţia de reformare cu abur, care desigur, atenuează condiţiile de reacţie.

Combustia parţială a metanului rezidual (ecuaţia 1), produce căldură, care este suficientă (în prezenţa unui catalizator adiţional) pentru a promota reformarea cu abur:

$$2CH_4 + O_2 (+4N_2) \rightleftarrows \rightleftarrows 2CO + 4H_2 (+4N_2)$$

$$\Delta H = -35,7 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

Procedeul de reformare cu abur într-o instalaţie de amoniac, constă din două faze distincte: *reformarea primară*, în care căldura necesară este furnizată dintr-o sursă exterioară şi *reformarea secundară* în care căldura este generată în fluxul de gaz prin combustia aerului. Deşi în timpul pornirilor şi opririlor trebuie să existe o grijă specială pentru a evita distrugerea tuturor părţilor din secţiunea de radiaţie a cuptorului de reformare catalitică, în condiţii de funcţionare normale, tuburile catalizatorului sînt cele mai susceptibile la deteriorare. Deşi acestea sînt fabricate din aliaje crom-nichel rezistente la temperaturi înalte, acestea funcţionează de obicei la limitele superioare ale temperaturii şi presiunii, chiar pentru aceste materiale, de aceea nu este foarte sigur că acestea nu se pot deteriora. Este economic de a le proiecta astfel încît să reziste la "o perioadă" (de obicei 100000 ore) şi chiar atunci, numai dacă condiţiile sînt păstrate în cadrul specificaţiilor. Accidentele mici în timpul condiţiilor normale de funcţionare, pot afecta drastic viaţa tubului, în special dacă cuptorul a fost proiectat la specificaţii foarte strînse.

În funcţie de proiectul cuptorului şi durata stabilită pentru tuburile catalizatorului, temperatura normală din pereţii tubului va fi în intervalul de 850-900° C, însă temperatura gazelor de ardere din interiorul cuptorului, poate fi 1400° C sau mai mult.

De asemenea au o mare importanţă şi caracteristicile pachetului de catalizatori. Astfel dacă apare o variaţie mai mare a scăderii presiunii între tuburi, va trece mai puţin gaz printre tuburile mai dese din pachet.

Utilizînd catalizatori alcalinizaţi, cel puţin în partea superioară a tuburilor şi mărind raportul abur/carbon sînt intensificate reacţiile care îndepărtează cărbunele depozitat.

Stabilitatea este clar un atribut important pentru catalizatorul de reformare deoarece există un interval foarte mic pentru creşterea temperaturii pentru a compensa deteriorarea în activitatea sa.

Proiectarea, activitatea şi durabilitatea catalizatorului, au o importanţă mare pentru o durată de funcţionare mare a tubului catalizatorului.

Toţi producătorii principali de catalizatori, au investit, în ultimii ani, sume importante, în dezvoltarea catalizatorilor optimizaţi care nu numai că au o suprafaţă specifică mai mare în reacţie decît a catalizatorilor în formă de inele, ci, de asemenea pachetul este mai uniform, cu goluri minime şi o suprafaţă mare în contact cu peretele tubului catalizatorului pentru a facilita transferul de căldură.

Principala defecţiune a tuburilor catalizatorului este fenomenul cunoscut sub denumirea de "creep" (deformare).

Deşi materialul tubului este solid la temperatura normală de funcţionare, ductilitatea peretelui tubului catalizatorului creşte şi suferă o deformare plastică sub stres. Materialul HK 40, un oţel cu conţinut de 19-22% Ni şi 23-27% Cr, a fost, timp de mulţi ani, materialul standard pentru

tuburile de reformare şi sînt în funcţiune în multe instalaţii de reformare pe plan mondial, deşi calităţi mai rezistente încep să le ia locul. Funcţionarea cuptorului la o temperatură doar cu 20° C peste cea proiectată, poate înjumătăţi viaţa tubului. În plus, există un număr de alţi factori ocazionali, care pot accelera defectarea tubului printre care cei mai importanţi sînt menţionaţi mai jos.

• Solicitarea la şocuri termice şi la şocuri de presiune în timpul pornirii şi opririi, este deosebit de periculoasă.

• Chiar în cuptoarele proiectate perfect, întreţinerea proastă a arzătorului poate conduce la o încălzire variabilă.

- Supraîncălzirea la pornire este cauza majoră a defectării tubului.

• Curbarea tuburilor prin încălzirea inegală sau ca rezultat al unor obstrucţiuni în expasiunea longitudinală, poate cauza stresul care, atunci cînd se adaugă la alte stresuri normale (presiune, tensiune) depăşeşte stresul maxim permis.

• Şocul termic - de exemplu, cînd apa antrenată pătrunde în tuburi - putînd cauza crăparea sau fisurarea suprafeţei interioare a tuburilor, conducînd la o defectare prematură.

Sînt prezentate în articol o serie de exemple de astfel de defecţiuni în instalaţii de amoniac sau metanol pe plan mondial.

Deşi, probabil, nu există nici un material care să rezolve toate problemele care apar în condiţiile normale de funcţionare (descrise mai sus), au fost dezvoltate noi aliaje care au rezistenţă mai mare la îndoire şi la temperaturi înalte faţă de materialele tradiţionale pentru tuburi, ca de exemplu HK 40. Deşi aceste aliaje, inevitabil, costă mai mult, au o serie de proprietăţi care le fac atractive. Tuburile fabricate din noile aliaje vor avea pereţii mai subţiri, ceea ce înseamnă că, pentru un tub cu un diametru exterior dat, diametrul interior va fi mai mare. Astfel tubul poate primi mai mult catalizator şi un flux de gaz, proporţional mai mare, ţinîndu-se seama numai de limitarea impusă de transferul de căldură şi de caracteristicile de împachetare ale catalizatorilor. Însă, se menţionează că aceste proprietăţi au fost deja perfecţionate pentru catalizatorii noi optimizaţi.

Generaţia actuală de aliaje rezistente la temperaturi înalte se bazează pe ASTM tip 297 (HP) care este o calitate 35 Ni 25 Cr conţinînd 0,4-0,5% carbon.

O perfecţionare a acestui tip de aliaj a fost realizată, cu cîţiva ani în urmă, de firma Manoir Industries din Franţa şi anume aliajul Manaurite 36X, care conţine 0,5-1,5% niobiu. Este deja utilizat într-o serie de cuptoare de reformare.

Rezistenţa acestei clase de aliaje pare să fie legată de solubilitatea scăzută a carbonului în matricea de nichel care conduce la cristalizarea carburilor la limita cristalului. Aceste carburi împiedică dislocaţia intercristalină, care, la scară macroscopică, se traduce prin fenomenul de "creep" (deformare). Rezistenţa la deformare a aliajului Manaurite 36X este atribuită complexului stabil la căldură şi anume carburi de crom-niobiu.

Alte studii ale firmei Manoir Industries au arătat că adăugînd titan la Manaurite 36X în anumite proporţii, se îmbunătăţeşte stabilitatea carburilor.

Aceasta reprezintă baza noului aliaj, Manaurita XM, care conţine în plus, cantităţi mici de elemente din grupa pămînturilor rare lantanidice, pentru mărirea stabilităţii carburii, ca şi o cantitate mică de zircon pentru îmbunătăţirea ductilităţii la temperaturi înalte.

Recent, alte studii au arătat că un conţinut de wolfram pînă la 0,3%, îmbunătăţeşte rezistenţa la deformare a materialului Manaurite XM. Tot Manoir a dezvoltat de asemenea aliajul 45 Ni 35 Cr, Manaurite XT, care este foarte rezistent la sulfurare şi coroziune. Acesta corespunde utilizării în cracarea hidrocarburilor. Prin adăugare de wolfram, acest aliaj are o rezistenţă chiar mai mare la "creep" decît Manaurite XM şi decît Manaurite XTM şi este recomandat în instalaţiile de reformare şi cracare.

Otrăvirea catalizatorului a fost menţionată ca una din cauzele potenţiale în distrugerea tuburilor catalizatorului. Dacă poate fi regenerat catalizatorul sau nu, depinde de natura otrăvirii şi de severitatea otrăvirii.

Otrăvirea catalizatorilor din nichel cu *arsen* este fatală - nu există nici o alternativă decît înlocuirea. Otrăvirea cu *sulf* se întîmplă ocazional cînd apare o proastă funcţionare în reactorul de desulfurizare care se află înaintea instalaţiei de reformare primară. Noile materiale pentru tuburi, constituie una din propuneri pentru creşterea măsurilor de siguranţă în instalaţia de reformare primară. O altă propunere este modificarea procedeului pentru a permite instalaţiei de reformare să funcţioneze în condiţii mai puţin severe. Un avantaj incidental este că necesarul de combustibil pentru reformer, este redus şi în final consumul general de energie per tona produs este diminuat.

O altă posibilitate de îmbunătăţire este ca o parte din procesul de reformare să aibă loc într-un reactor adiabatic înainte ca gazele tehnologice să fie alimentate la cuptorul de reformare. Procedeul poate fi ieftinit uşor şi rezonabil prin adăugarea acestui reactor la o instalaţie existentă şi este un subiect de creştere a interesului pentru operatorii din instalaţia de amoniac; investind pentru un singur reactor şi o şarjă specială de catalizator activ, pot fi în mare măsură eliminate problemele tratării tuburilor catalizatorului asociate cu compoziţia gazului de alimentare în instalaţia de reformare primară.

În tabelul 1 se compară consumurile de energie şi creditele pentru două instalaţii de amoniac cu capacitate de 1350 t/zi cu consum mic de energie, prima fără reformare preliminară însă echipată cu preîncălzitor de aer la 400° C, iar a doua cu reactor adiabatic şi cu preîncălzirea gazului de alimentare la 650° C însă fără combustie cu preîncălzitor de aer.

Deşi consumul general de energie pentru cazul 2 este puţin mai mare decît pentru cazul 1, acesta din urmă necesită un cuptor de reformare mai mare şi un echipament şi conducte mai complexe, utile pentru furnizarea aerului preîncălzit la arzător.

În 1988 firma ICI a pus în funcţiune două noi instalaţii deosebite radical faţă de cele existente, la Severnside care, deşi bazate pe reformarea cu abur nu au cuptor de reformare. În locul acestuia a fost montat

Tabelul 1

CONSUMURI DE ENERGIE ŞI CREDITE COMPARATIVE ÎN DOUĂ TIPURI DE INSTALAŢII DE AMONIAC (AMBELE INSTALAŢII CU CAPACITATE DE 1350 t/zi NH_3, 16 t/h ABUR EXPORTAT)

		Cu preîncălzitor de aer	Cu reactor adiabatic
– Material de alimentare pentru instalaţia de reformare,	Gcal/tNH_3	5,34	5,37
– Combustibil pentru instalaţia de reformare,	Gcal/tNH_3	1,38	1,39
– Gaze naturale, total,	Gcal/tNH_3	6,72	6,76
– Energie, import,	Gcal/tNH_3	0,15	0,13
– Abur, export,	Gcal/tNH_3	-0,20	-0,20
– Consum net de energie,	Gcal/tNH_3	6,67	6,69
– Energie termică consumată în instalaţie,	Gcal · h	59,6	47,6

un schimbător de căldură care încorporează tuburile catalizatorului de reformare.

Mediul de încălzire este gazul tehnologic care părăseşte instalaţia de reformare secundară.

Printre avantaje se pot menţiona: a) stresul termic din tuburi este în orice caz mai mic decît într-un cuptor, din cauza temperaturilor în general mai scăzute; b) transferul de căldură, mult mai eficient, de la gazul fierbinte de proces sub presiune, decît de la gazele de ardere, mult mai fierbinţi, în cuptorul de reformare.

Firma Uhde GmbH a preluat ideea unui stadiu anterior al reformării autotermice din sistemul său denumit CAR (Combined Autothermal Reforming) care a fost dezvoltat în 1982, prin înglobarea instalaţiilor de reformare primară şi secundară în aceeaşi secţie. După succesul încercărilor realizate în 1987 şi 1988 la uzinele UK-Wesseling din Germania, într-un reactor pilot echipat cu tub de catalizator de mărime normală, a fost construită o instalaţie demonstrativă cu o capacitate de 13000 Nm^3/h gaz de sinteză, funcţionînd la o presiune de 1,7 MPa (17 bari).

Încercările au început în noiembrie 1990 şi se desfăşoară conform aşteptărilor. Firma Uhde intenţionează să ofere procedeul pentru a fi utilizat la scară industrială, la sfîrşitul anului 1992.

Procedeul Regate (Rechauffage de gaz à température elevée), se bazează pe tehnologia utilizată în industria fierului şi oţelului şi a fost dezvoltat de un grup de concerne belgiene, la sfîrşitul anului 1987. Procedeul a fost demonstrat în 1986-1987 la instalaţia de îngrăşăminte Marly, unde a fost folosit pentru încălzirea a 1000 Nm^3/h aer, abur şi amestec aer-abur la 1300° C şi la presiune de 17 bari. În ultima fază a programului, sistemul Regate a fost conectat la un reactor de oxidare parţială catalitică şi produce gaz de sinteză-amoniac utilizînd ca materie primă gaze naturale fără necesitatea oxigenului îmbogăţit (este descris procedeul).

x x x Nitrogen, nr.195, ian/feb. 1992, p. 22

L.P.

Îngrăşăminte complexe NPK fără clor din apa de mare. Cercetătorii de la Central Salt&Marine Chemicals Institute, din India, au dezvoltat un procedeu în care sulfatul de potasiu utilizat ca îngrăşămînt este produs prin prelucrarea "sării mixte" obţinută din saramura redusă (marine bittern) rămasă după recoltarea sării (NaCl) din apa de mare, care este concentrată la 36-38° Bé.

Motivaţia principală pentru această cercetare, care este o parte dintr-un program care va continua mai mulţi ani, este lipsa de resurse de săruri de potasiu, la scară industrială, în India. Deşi studiile geologice din India au semnalat zăcăminte importante de "polihalit" (sare gemă) în Churu şi Gangangar, Rajastan, nu există nici un plan definitivat pentru dezvoltarea acestora.

Au fost descrise diverse procedee de recuperare a sărurilor de potasiu din "sare mixtă" sub formă de clorură de potasiu sau săruri duble de sulfat de potasiu cu magneziu sau calciu, însă, din motive economice nu au ajuns la utilizare, la scară industrială şi India a importat de pe pieţele mondiale, importuri care în prezent sînt în jur de 1 mil.t/an. O altă materie primă pentru îngrăşăminte, care lipseşte în India şi trebuie să fie importată este sulful, utilizat pentru producerea acidului sulfuric care este necesar în procedeele de transformare a rocilor fosfatice în îngrăşăminte. Procedeul alternativ pentru nitrofosfaţi, totuşi, nu necesită sulf deoarece utilizează acid azotic în loc de acid sulfuric, pentru dizolvarea rocii fosfatice. Acest procedeu este utilizat în mai multe instalaţii de îngrăşăminte din India.

În continuare sînt descrise lucrările, la stadiu de laborator, pentru un procedeu proiectat pentru producerea îngrăşămintelor complexe cu solubilitate mare, din soluţie de nitrofosfaţi şi potasiu din saramură, care dacă vor ajunge la procedeu utilizat la scară industrială, se va elimina importul a două materii prime.

În primul stadiu al procedeului, roca fosfatică (granule de 100 mesh) este dizolvată la 80-90° C cu acid azotic în proporţie de 4

moli HNO_3 per mol $Ca_3(PO_4)_2$; aceasta în contrast cu procedeul convenţional de obţinere a nitrofosfaţilor, în care se obişnuieşte să se utilizeze aproximativ 6 moli HNO_3. Roca fosfatică, utilizată în studiu, conţine 29,0% P_2O_5 şi 48,0% CaO, iar acidul azotic are o concentraţie de 55% în greutate HNO_3. Reacţia este următoarea:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HNO_3 \rightarrow \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(NO_3)_2 \quad (1)$$

Conţinutul de calciu din produsul acidulat astfel obţinut este apoi precipitat prin reacţie cu sulfat de potasiu cum se prezintă în ecuaţiile (2) şi (3), lăsînd în soluţie numai monofosfat de potasiu şi azotat de potasiu.

$$Ca(H_2PO_4)_2 + K_2SO_4 \rightarrow \rightarrow 2KH_2PO_4 + CaSO_4 \quad (2)$$

$$Ca(NO_3)_2 + K_2SO_4 \rightarrow \rightarrow 2KNO_3 + CaSO_4 \quad (3)$$

Combinînd ecuaţiile (2) şi (3), reacţia generală este următoarea (4):

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(NO_3)_2 + + 2K_2SO_4 \rightarrow 2KH_2PO_4 + + 2KNO_3 + 2CaSO_4 \quad (4)$$

Sarea mixtă cu o compoziţie medie (în greutate) de 19,5% NaCl, 19,0% KCl, 33,0% $MgSO_4$ şi 3,5% $MgCl_2$ şi ghips (73,0% $CaSO_4$), obţinută de la Institutes' s Experimental Salt Farm, a fost tratată cu apă pentru a forma "Syngenite" ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) cu un conţinut mediu de K_2O de 20% în greutate.

Metoda experimentală. Un volum măsurat de soluţie de nitrofosfaţi, cuprinzînd 10,0% în greutate $Ca(H_2PO_4)_2$ şi 21,0% $Ca(NO_3)_2$, a fost agitat cu o cantitate de "syngenite", conţinînd o proporţie stoichiometric calculată de sulfat de potasiu timp de 20 minute la 70-80° C. Conţinutul de solide din şlamul rezultat din sulfatul de calciu precipitat, a fost ţinut la 25-30% prin adăugare de apă. Şlamul cald a fost filtrat pentru îndepărtarea fazei solide precipitate, care s-a anticipat să fie, în principal, hemihidrat de sulfat de calciu.

Soluţia clară de azotat de potasiu şi monofosfat de potasiu s-a evaporat.

Rezultate şi discuţii. S-au obţinut rezultate satisfăcătoare prin micşorarea cantităţii de acid azotic utilizat în acidularea nitrofosfaţilor la 4 moli per mol $Ca_3(PO_4)_2$ mai degrabă decît 6 moli, evident cu economie de costuri potenţiale. La temperatura de acidulare de 70-80° C, sulfatul de calciu cristalizează sub formă de macrogranule, caracterizînd cristalele de hemihidrat care sînt uşor filtrate şi spălate.

Randamentul general al produsului a fost 91,0% iar conţinutul său de substanţă activă a fost de 9,8% N, 14,5% P_2O_5, 41,0% K_2O.

În aplicaţii, a fost complet solubil în apă.

Pe baza acestor experimente, noul procedeu pare să fie promiţător ca metodă de producere a îngrăşămintelor NPK cu conţinut înalt de substanţă activă, solubile în apă, fără conţinut de clor şi cu randamente satisfăcătoare.

x x x Phosphorus & Potassium, nr.177, ian/febr., 1992, p. 36

L.P.

Preocupări în ceea ce priveşte calitatea ţiţeiului pînă în 1995. Rafinorii continuă să evalueze toate aspectele calităţii ţiţeiului, furnizarea şi preţul.

În prezent Energy Security Analysis (ESA) a prezentat un nou raport "Schimbări în calitatea ţiţeiului în perioada 1991-1995".

Concluziile acestui studiu arată că extinderea treptată a procedeelor de cracare ar sista, dacă efectul combinat - al îmbunătăţirii calităţii ţiţeiului şi capacităţii de rafinare mai sofisticate - ar conduce la un ritm de creştere a capacităţii de obţinere a produselor uşoare mai mare decît cel al cererii pentru aceste produse.

În timp ce acest studiu nu demonstrează că o astfel de situaţie este pe cale să survină, în perspectivă sugerează, că cel puţin partea argumentaţiei care se referă la produsul brut este totuşi pe cale să apară. Mai mult decît atît, această tendinţă spre un ţiţei acid cu o proporţie de fracţii grele mai mare se va schimba în cursul următorilor cinci ani. Se aşteaptă ca ţiţeiul să conţină o proporţie de fracţii uşoare mai mare în timp ce conţinutul de sulf va creşte.

ESA notează că criza din Golf a condus la schimbări semnificative în calitatea ţiţeiului furnizat: acesta este cu conţinut mai mare de fracţii grele şi mai puţin acid. Schimbările în calitatea proiectată pentru următorii cinci ani reflectă mai mult o anulare a fluctuaţiei calităţii din perioada 1989-1990, drept rezultat al restaurării capacităţilor din Irak şi Kuwait. Această situaţie nu înseamnă că nu vor apărea schimbări în calitatea ţiţeiului produs în ţările care nu aparţin de OPEC. Totuşi, dat fiind natura mult mai fragmentată a producţiei de ţiţei din aceste surse, există şanse ca înrăutăţirea calităţii în unele zone din afara OPEC să fie compensată prin îmbunătăţirea calităţii în alte zone. Studiul prevede că pînă în 1995 producţia de ţiţei cu conţinut mediu de fracţiuni grele şi sulf în ţările OECD să scadă la aproximativ 340 000 b/zi, reflectînd declinul producţiei din Alasca. De asemenea producţia de ţiţei cu conţinut scăzut de fracţii uşoare şi sulf va scădea la aproximativ 240 000 b/zi, reflectînd scăderea din Statele Unite. Producţia din ţările din afara OECD va fi constituită din ţiţei cu conţinut de fracţiuni uşoare, mai puţin acid ($\cong$ 52,4% în 1995).

x x x Hydrocarbon Processing, nov. 1991, p. 35

L.P.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Aspecte fizico-tehnologice ale caracterizării materiei prime. Între caracteristicile fizice ale stării solide, posibile de a fi identificate, în mod sigur, revelator, se înscriu forma cristalină, morfologia pulberii, distribuţia granulometrică, suprafaţa superficială, solubilitatea, viteza de dizolvare, densitatea aparentă şi fluiditatea. Cunoaşterea formei cristaline şi a posibilei sale modificări este de o importanţă fundamentală, în cazul prezenţei mai multor forme polimorfe, care pot prezenta o solubilitate diversă, determinînd astfel implicit, un comportament al principiului activ la dizolvare, diferit. În cazul prezenţei mai multor forme cristaline sau a mai multor forme amorfe trebuie să se cerceteze minuţios condiţiile în care se realizează trecerea unei forme într-alta şi în ce măsură procesul de fabricaţie poate influenţa verificarea unei asemenea tranziţii. Pe de altă parte, trebuie să se pună în evidenţă prezenţa formei metastabile care, în timpul preparării sau al conservării produsului, poate transforma forma mai stabilă, antrenînd astfel o posibilă schimbare a proprietăţii acestuia. Condiţiile de cristalizare contribuie în mod însemnat la această diferenţă, care se reflectă asupra proprietăţii pulberii, cum ar fi fluiditatea şi densitatea aparentă. În afară de sistemele utilizate, în mod obişnuit, pentru stabilirea proprietăţilor stării solide cum sînt: difracţia cu raze X şi microscopia, o tehnică de interes major o reprezintă calorimetria diferenţială de baleiaj. Schemele termogramelor, în cazul produselor analizate, ca şi profilurile de dizolvare a diferitelor tipuri de substanţe testate sînt reprezentate grafic.

RAVELLI, V., Notiz. Chim. Farm., nr. 9, 1991, p. 54

M.M.

Interacţiunea fenotiazinelor cu xantine. Potenţialitatea interacţiunii fenotiazinelor cu cafeina s-a investigat prin spectrometrie şi osmometrie cu presiune de vapori. Spectrofotometria în ultraviolet, diferenţială, a relevat un efect marcat al cafeinei asupra extincţiei fenotiazinelor. În vederea elucidării stoichimetriei complecşilor formaţi s-a încercat aplicarea metodei variaţiei continuie la datele obţinute prin cele două metode: spectrofotometrică şi osmometrică cu presiune de vapori. În acest mod s-a constatat faptul că ambele tipuri de date au fost în deplin acord şi au pus în evidenţă formarea de complecşi 2:1, între trifluperazină şi flufenazină sau tietilperazină şi cafeină. Constanta de stabilitate a complecşilor fenotiazină - cafeină s-a determinat prin trei metode, de exemplu: spectrofotometrică, osmometrică cu presiune de vapori şi cea a solubilităţii. Constanta de stabilitate a complecşilor cafeinei cu fenotiazinele, determinată prin metoda spectrofotometrică, la diferite temperaturi, a pus în evidenţă faptul că la temperatura corpului, complecşii investigaţi, se menţin, totuşi, stabili. Trifluperazina şi flufenazina au prezentat cea mai accentuată tendinţă de complexare, cu cafeina, în timp ce triflupromazina a manifestat o tendinţă mai mult sau mai puţin redusă de complexare cu aceasta din urmă. Rezultatele determinărilor constantei de stabilitate a complecşilor, prin metoda osmometrică cu presiune de vapori şi prin metoda solubilităţii, s-a constatat că sînt paralele cu cele obţinute în cazul aplicării metodei spectrofotometrice.

AMMAR, H. O. ş.a., Pharm. Ind., 53, nr. 8, aug. 1991, p. 786

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Structura şi aspectul suprafeţei amestecului de oxizi de cupru şi aluminiu trataţi termic. S-au preparat, prin precipitare, catalizatori de tipul $CuO\text{-}Al_2O_3$, care conţin diferite cantităţi de oxid de cupru.

S-au studiat schimburile de fază prin difracţia cu raze X. Rezultatele obţinute arată că tratarea termică a $CuO\text{-}Al_2O_3$ solid la 700° C produce numai CuO cristalin. Încălzirea pînă la 900° C conduce la formarea spinelului de cupru - aluminiu împreună cu CuO şi $\gamma\text{-}Al_2O_3$ nereacţionaţi.

S-a găsit că spinelul creşte odată cu creşterea conţinutului de cupru. S-au măsurat izotermele de absorbţie - desorbţie ale azotului pe probe calcinate. S-au calculat ariile suprafeţelor şi s-a analizat structura porilor. S-a găsit că proprietăţile texturale ale sistemului depind în acelaşi timp de conţinutul în cupru şi de temperatura de calcinare.

xxx Canad. J. Chem., 69, nr. 10, 1991, p. 1511

M.C.

Radioliza cu impulsuri a acetaţilor. Absorbţia tranzitivă produsă prin radioliza de scurtă durată la 280-600 nm, formarea şi cinetica dezintegrărilor în Li· $CH_3CO_2 \cdot 2H_2O$ şi Cd $(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ monocristaline au fost studiate prin măsurări ale radiolizei cu impulsuri. Extincţia molară a radicalului ionic Cd^+ la maximum bandei de absorbţie (340 nm) este estimată folosind ESR şi date optice, valoarea sa fiind egală cu 6000 l $mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Radicalul ionic menţionat este identificat în matricea de Cd $(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ în condiţiile efectuării radiolizei cu impulsuri la 300 K. Benzile de absorbţie la 400 şi 500 nm sînt trasate produşilor radicalici primari de la radioliza acetatului - $CH_3CO_2^{2-}$ şi respectiv CH_3CO_2.

SUPE, A. ş.a., Latvigas Kimijas Zurnals, nr. 5, 1991, p. 579

M.C.

Adsorbţia glucozoxidazei pe negru de fum pentru electrozii cu enzime. S-a cercetat adsorbţia glucoz-oxidazei (GOD) pe negru de fum, Blackperles, Ketjenblack, Vulcan XC72 şi negru Shawinigan. Cantitatea de enzimă adsorbită pe proba umezită cu politetrafluoroetilenă (PTFE) ca şi pe proba neumezită de negru de fum este urmărită în funcţie de concentraţia GOD în soluţie şi timpul de adsorbţie. Adsorbţia pe negru Shawinigan atinge valorile de saturaţie mult mai rapid decît pe restul de

negru de fum (Blackperles, Ketjenblack, Vulcan XC72). S-au studiat electrozii cu pastă de carbon cu GOD imobilizat pe patru tipuri de negru de fum, probe umezite cu PTFE şi cu benzochinonă ca mediator. Electrozii cu negru Shawinigan probă umezită, care conţin 0,1 mg GOD pe electrod, prezintă o senzitivitate de 20 μA/mM glucoză la valori ale concentraţiei de glucoză mai mari de 25 mM. Rezultatele pot fi folosite pentru selecţia negrului de fum potrivit ca suport pentru GOD în electrozii cu enzime.

ATANASOV, P., Izvestia po himija, **24**, nr. 1, 1991 p. 136

M.C.

Heteropolianioni de tip Dawson. 2. Sinteza polioxowolframarsenaţilor lacunari derivaţi din octadecawolframdiarsenat. Studiu structural al octadeca (moli b dowolframovanadiu) diarsenaţilor prin RMN a wolframului - 183. Wolframoarsenaţii lacunari di -, tri - şi hexavacanţi α - $[HAs_2W_{16}O_{59}]^{11-}$, α - $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ şi α - $[H_2As_2W_{12}O_{48}]^{12-}$ s-au preparat prin degradarea alcalină controlată a anionului de tip - Dawson α - $[As_2W_{16}O_{62}]^{6-}$. S-au stabilit relaţiile între toţi aceşti anioni şi cei 2 izomeri α - $[As_2W_{17}O_{61}]^{10-}$. Derivaţii micşti saturaţi α - $[As_2V_xW_{18-x}O_{62}]^{(6+x)-}$ (x = 1, 2, 3) şi α - $[As_2Mo_xW_{18-x}O_{62}]^{6-}$ (x = 1, 3) s-au obţinut prin umplerea lacunelor cu vanadiu şi respectiv molibden. Anionul mixt monovacant α_2 - $[As_2Mo_2W_{15}O_{61}]^{10-}$ s-a utilizat împreună cu α - $[HAs_2W_{16}O_{59}]^{11-}$ pentru a obţine α - $[As_2Mo_2W_{16}O_{62}]^{6-}$; în ambele cazuri se formează simultan anioni α - $[As_2Mo_xW_{18-x}O_{62}]^{6-}$ (x = 1 şi 3). Toate speciile au fost caracterizate cu ajutorul polarografiei şi spectrometriei în IR. Bazîndu-se pe asemănarea proprietăţilor oxidoreducătoare şi a proceselor de sinteză cu cele ale wolframfosfaţilor amestecaţi şi cei lacunari de tip Dawson, s-au propus structuri pentru toate aceste specii. În cazul wolframvanado şi molibdowolframarsenaţilor saturaţi, structurile au fost confirmate prin RMN a ^{183}W în soluţie. Au fost discutate spectrele RMN ale aceloraşi specii, faţă de derivaţii fosforici analogi. Principalele diferenţe la anionii wolframfosforici rezultă din: 1) existenţa unui anion $[HAs_2W_{16}O_{59}]^{11-}$, în care protonarea permite satisfacerea regulii Lipscomb; 2) absenţa unui oligomer analog cu $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ şi 3) stabilitatea mult mai scăzută a octadeca (molibdowolfram) diarsenaţilor.

CONTANT, R. şi THOUVENOT, R., Canad. J. Chem., **69**, nr. 10, 1991, p. 1498

M. C.

CHIMIE ORGANICĂ

Structura C_{60} determinată aduct. Un grup de chimişti de la Universitatea Berkeley din California, USA, au obţinut structura cristalină cu raze X a fulerenelor C_{60} osmiate. Aceasta este prima structură cristalină a fulerenelor, care arată că molecula C_{60} este asemănătoare unei mingi de fotbal. Mulţi cercetători au încercat să obţină o structură cristalină a fulerenelor C_{60}, dar nu au putut determina poziţia specifică a atomilor, datorită dezordinii în cristale. În perioada în care moleculele, asemănătoare cu mingile, se grupează într-un mod ordonat, simetria sferică apropiată promotează o dezordine orientativă.
La Berkeley, profesorul asistent Joel M. Kowkins a argumentat că, dacă C_{60} poate fi derivat pe o cale care îi rupe simetria sferică, acesta cristalizează puternic cu orientare ordonată. Howkins şi colaboratorii au sintetizat unul cîte unul aductul C_{60} - tetroxid de osmiu, $C_{60}O_sO_4$ (4-terţ-butilpiridină)$_2$ şi au găsit că aceştia au un cristal suficient de ordonat pentru determinarea poziţiei atomilor prin cristalografie cu raze X. Ei au observat că osmierea nu disturbă serios geometria moleculelor C_{60}. Numai cei 2 atomi de carbon legaţi de unitatea O-O_s-O (C_1 şi C_2), care adoptă o conformaţie tetraedrică vecină, sînt perturbaţi semnificativ.
Excluzînd legăturile lui C_1 şi C_2, media lungimilor legăturilor carbon-carbon în molecula osmiată este de 1,388 Å pentru inele 6-6 fusionate şi de 1,432 Å pentru inele 6-5 fusionate. Hawkins menţionează că osmierea selectivă a C_{60} prin adiţie, pentru a forma o structură cristalină posibil de determinat va permite chimiştilor să meargă mai departe de fulerene, în urmărirea unui nou şi uzual tip de molecule organice.

x x x J. Sci. Ind, Res., dec. 1991, p. 984

C. I.

Catalizator nou pentru obţinerea metanolului. Cercetătorii de la Universitatea din New South Wales (UNSW), Australia, au obţinut un nou catalizator pentru conversia gazului de sinteză la metanol, utilizat nu numai ca materie primă pentru industria chimică, ci şi în multe alte industrii. Propunerea ca metanolul sau amestecurile metanolului să fie alternativele cele mai promiţătoare ale combustibililor, marchează un pas important printre cerinţele acestui produs. De asemenea, un scenariu subordonat unei creşteri de eficienţă sau unei reduceri uşoare în costul catalizatorului poate produce avantaje comerciale mari.
Noul catalizator a fost obţinut de profesorul Mark Wainwright de la UNSW. Primul pas în obţinerea noului catalizator constă în succesul obţinerii aliajului de cupru, zinc şi aluminiu. Următorul este dizolvarea aluminiului folosind soda caustică. Acesta se leagă de o structură poroasă, aproape spongioasă, în special din cupru metalic cu aproximativ 5% oxid de zinc, distribuită vis-a-vis de suprafaţa de cupru.
În conformitate cu părerea dr. Edwuard Curry-Hyde, unul dintre cercetătorii şefi ce lucrează la acest catalizator, cuprul şi zincul sînt catalizatorii săraci pentru acest proces de conversie, cînd sînt folosiţi separat, dar împreună într-o structură adecvată produc un efect sinergistic, care catalizează cu mare eficienţă conversia gazului de sinteză (de două ori mai eficient decît orice alt catalizator) la metanol. Cheia acestei tehnici constă în aşezarea oxidului de zinc la locul corect, pe care aceşti cercetători australieni au putut să-l producă şi să obţină patent pentru el.
În urma acestor cercetări, care au atras numeroşi parteneri industriali pentru producerea comercială, cererea mondială pentru acest tip de catalizator este în jur de 9000 t/an.

x x x J. Sci. Ind. Res., **50**, dec. 1991, p. 984

C. I.

Sinteza unor 5-azaflavone (1). Intermediarul cheie în sinteza 5-azaflavonelor, metilesterul 3 s-a preparat prin refluxare în BF_3. $(C_2H_5)_2O$. Condensarea acestuia cu aril sau heteroaril metilcetone, în prezenţa unei suspensii de hidroxid de sodiu în ulei mineral, în DMF, a condus la obţinerea de β-cetoesteri 4. Ciclizarea compuşilor 4 s-a obţinut utilizînd HCOOH, la punctul de fierbere sub reflux.
β-Dicetonele s-au obţinut prin condensarea Claisen, pornind de la metil-3-hidroxipicolinat şi o metilcetonă heterociclică sau aromatică, corespunzătoare, utilizînd drept bază fluorura de sodiu.
Identificarea compuşilor 1 s-a obţinut prin analiza spectrului de rezonanţă magnetică nucleară de proton, a spectrului în infraroşu, şi a spectrului de masă şi microanaliză.

PASSAROTTI, C. ş.a. Boll. Chim. Farm., **130**, nr. 8, sep. 1991, p. 312

M. M.

INGINERIE CHIMICĂ

Cercetarea teoretică a unui sistem cinetic cu reacţie complexă: descompunerea 2-metil-2-butanului iniţiată cu radicali. În articol este prezentat un studiu teoretic al reacţiei în faza gazoasă, de descompunere a 2-metil-2-butanului, iniţiată de un peroxid-terţ-butilic, cu ajutorul calculatorului, pe baza unei simulări matematice. Scopul studiului este determinarea acelor date cinetice, care să creeze condiţiile cele mai avantajoase de desfăşurare a reacţiei, cu obţinerea randamentelor maxime. Sînt descrise dependenţa concentraţiei reactantului şi temperaturii, respectiv a vitezei de acumulare a produsului şi concentraţiei radicalului cvasi-staţionar, prin caracteristicile cinetice iniţiale. Metoda de calcul aplicată este potrivită, de asemenea, pentru estimarea condiţiilor experimentale optime şi în cazul altor reacţii, ce au loc în fază gazoasă.

FEKETE, Z., KÖRTVELYESI, T. ş.a., Magyar Kemikusok Lapja, **46**, nr. 11, 1991, p. 488

S. C.

Extracţia la presiune înaltă. Autorii prezintă bazele fizice şi chimice ale proceselor de extracţie la presiune înaltă, solvenţii utilizaţi, precum şi proprietăţile acestora.
În articol este prezentat pe scurt modul de aplicare a procedeului de extracţie, avantajele şi dezavantajele extracţiei la presiune înaltă.
În scopul aplicării în practică a metodei de extracţie la presiune înaltă sînt prezentate o serie de rezultate experimentale, din care rezultă legătura dintre gradul de extracţie şi parametri de lucru.
Dependenţa gradului de extracţie de parametri de lucru este descrisă printr-o serie de teste efectuate cu germeni de cereale.

OTTO, A., ILLCS, V. şi FARKAS, P. L., Magyar Kemikusok Lapja, **46**, nr. 11, 1991, p. 502

S. C.

MEDICAMENTE

Tratamentele posibile teoretice pentru procesele de transfer prin membrane. Avînd în vedere că dializa substanţelor medicamentoase prin membrane este una din cele mai obişnuite tehnici pentru studiul, in vitro, al absorbţiei percutanate a preparatelor farmaceutice, topice, s-a studiat procesul de transfer al acidului salicilic printr-o membrană de celofan. Componentul activ este condiţionat sub forma unei emulsii semisolide (U/A) pentru aplicaţie locală externă şi trecerea sa prin membrană este cuantificată cu ajutorul a diferite metode. În general este cuantificată prin cantitatea de component activ pe unitatea, fie de timp, fie de suprafaţă. În toate cazurile, procesul de transfer poate avea loc în două moduri: evaluarea pierderii de substanţă medicamentoasă de la donor la compartiment; creşterea concentraţiei de substanţă medicamentoasă, în receptorul lichid. În timpul testării există însă un al treilea loc sau compartiment, care nu este posibil a fi evaluat, reprezentat prin membrana care separă donorul de compartimentul receptor. Pentru găsirea expresiilor matematice, care definesc cineticile de transfer, se pot aplica diferite modele matematice teoretice. În vederea aplicării celui mai bun model pentru definirea întregului proces de transfer s-au studiat respectivele modele, sumarizate tabelar. Astfel, s-a ajuns la concluzia că cea mai potrivită reprezentare a eliberării acidului salicilic este ecuaţia 7. Acest model se apreciază a fi cel mai potrivit pentru urmărirea stabilităţii formulei de fabricaţie pe o perioadă anumită de timp.

RODRIQUEZ, A. K. şi CARRO CADORNIGA, R. şi B., Boll. Chim. Farm., **130**, nr. 8, 1991, p. 315

M. M.

Efectul aditivilor asupra caracteristicilor de dizolvare a sistemelor solid-dispersie furosemid - polivinilpirolidonă. Studiindu-se efectul aditivilor asupra caracteristicilor de dizolvare a sistemelor solid-dispersie (furosemid-polivinilpirolidonă) s-au obţinut o serie de profile de dizolvare. Reprezentarea grafică a acestora evidenţiază faptul că dizolvarea substanţei medicamentoase s-a redus pe măsura adăugării de Ac-Di-Sol, la sisteme solid-dispersie, în care proporţia acesteia, faţă de polivinilpirolidonă, a fost de 1:6. Pe de altă parte, Ac-Di-Sol nu a avut nici un efect însemnat asupra dizolvării substanţei medicamentoase în cazul în care proporţia acesteia, în respectivele sisteme, a fost de 1:2. Aceleaşi rezultate pot fi observate din datele cinetice ale sistemelor solid-dispersie, prezentate tabelar. Rezultatele obţinute au evidenţiat de asemenea, faptul că Ac-Di-Sol este un aditiv neproductiv pentru sistemele solid-dispersate, furosemid-polivinilpirolidonă. În acelaşi timp s-a constatat un efect crescut al aditivului Kollidon CL, asupra dizolvării substanţei medicamentoase, din sisteme preparate din furosemid-polivinilpirolidonă, în proporţie de 1:2. şi 1:6. Viteza de dizolvare a furosemidului a crescut pe măsura măririi concentraţiei de Kollidon CL, cea mai rapidă dizolvare avînd loc la concentraţii mari ale respectivului aditiv. Reprezentarea grafică a profilului dizolvării sistemelor solid-dispersie, furosemid-PVP, conţinînd, drept aditiv, Primojel, în concentraţii diferite, evidenţiază faptul că acesta din urmă a redus dizolvarea substanţei medicamentoase din respectivele sisteme. În contrast, Promojel a determinat o creştere a dizolvării în cazul în care în

sistemele solid-dispersie polivinilpirolidona a fost prezentă în concentraţii reduse.

AKBUGA, J., Pharm. Ind., 53, nr. 9, 1991, p. 857

M. M.

Investigaţia cineticilor de extracţie a glicozidelor din frunze de Digitalis Lanata Ehrh. Investigîndu-se cineticile extracţiei şi percolării glicozizilor cardiotonici, din frunze de Digitalis Lanata, preparate anterior prin mărunţire pînă la diferite grade de măcinare şi prin tăiere, s-a constatat că valoarea coeficientului de extracţie rapidă (b) creşte în cazul în care gradul de măcinare a frunzelor de Digitalis este mărit şi este, în mod marcat, mai mare în cazul frunzelor tăiate, decît în cel al frunzelor măcinate. Selectivitatea de extracţie este mai mare şi caracteristicile de percolare a frunzelor de Digitalis Lanata, îmbunătăţite, dacă se utilizează tehnica de tăiere, în acest caz făcînd procedeul de tratament al materialului, vegetal, pentru extracţie, atractiv, în condiţii de producţie. Pe lîngă reprezentarea grafică a cineticilor de extracţie rapidă, pentru calcularea coeficientului de extracţie s-a utilizat, de asemenea, relaţia analitică, pe baza datelor cinetice, din tabel şi ecuaţia părţii liniare a curbei cineticilor. Din reprezentarea grafică şi din tabel reiese o mai mare selectivitate a extracţiei cu material vegetal preparat prin metoda de tăiere, care permite o separare ulterioară a glicozizilor în stare pură, mult mai uşoară.

PEKIC, B., STOJANOVI´C, D. şi TOLIC, A., Pharm. Ind., 53, nr. 9, 1991, p. 860

M. M.

Polimorfismul dezoximetazonei. În cazul dezoximetazonei, un corticosteroid cu o marcată activitate antiinflamatorie (utilizat pe scară largă în special în tratamentul dermatozelor), definirea imprecisă a punctului de topire (conform USP XXII cuprins într-un domeniu de la 206°-218° C, iar gama de variaţie între începutul domeniului şi sfîrşitul acestuia să nu depăşească 4° C), implică, probabil, existenţa formelor polimorfe, care sînt prezente, în mod obişnuit, în domeniul steroizilor. În vederea verificării acestei ipoteze s-au investigat două forme polimorfe, ca şi cea de hidrat, a dezoximetazonei, care s-au caracterizat prin: calorimetrie diferenţială de baleiaj (DSC), analiză termogravimetrică, difractometrie cu raze X asupra pulberii (XRD), spectroscopie în infraroşu şi spectroscopie Raman-FT. Pe baza rezultatelor obţinute s-a ajuns la concluzia că dezoximetazona există cel puţin în două forme polimorfe, anhidră, precum şi în forma hidratată. Pentru fiecare din aceste trei forme izolate se descrie metoda de preparare ca şi caracterizarea acestora prin metodele DSC şi XRD, precum şi prin spectrele în infraroşu şi Raman. Stabilitatea termală a celor două forme polimorfe anhidre sugerează un posibil echilibru enantiotropic, care se apreciază că este caracteristic la 37% din toate substanţele farmaceutice examinate. Enantrotropismul este confirmat prin caracteristicile termale ale celor două forme, care prezintă o valoare pentru DH, în cazul Formei I (forma cu punctul de topire cel mai mare) inferioară celei a Formei II (calea fuziunii de entalpie). Potrivit comportării la topire, descrisă în USP XXII, se apreciază că nu există nici un indice al purităţii chimice, sau al purităţii cristalografice.

STRADI, R. ş.a., Boll. Chim. Farm., 130, nr. 7, iul./aug. 1991, p. 263

M. M.

DIVERSE

Schimbări calitative în consumul benzinei pentru motoare cu ardere internă în Croaţia. În ţările dezvoltate, protecţia mediului înconjurător a devenit factorul cu influenţa cea mai mare în îmbunătăţirea calităţii combustibililor pentru motoare. Măsurile, care se pot lua pentru a produce rezultate favorabile în acest sens, sînt: scăderea conţinutului de plumb sau îndepărtarea lui completă din combustibilii pentru motoarele cu ardere internă. În condiţiile situaţiei actuale din Croaţia, se arată că aceste îmbunătăţiri se pot efectua respectînd structura de bază a motorului precum şi durata lui de exploatare. S-au efectuat investigaţii pe vehicule cu motoare cu ardere internă, subliniindu-se tendinţa de producere a benzinei neetilate RON 95 şi benzina premium RON 98 cu o cantitate scăzută de Pb (sub 0,40 g/l). Astfel, tipul acesta de combustibil poate să satisfacă majoritatea consumatorilor pînă la sfîrşitul secolului.

LESIC, A., Nafta, 42, nr. 11, 1991, p. 465

S. C.

Relaţia dintre producere, distribuţie şi consum, ca bază a unei utilizări raţionale a gazului, în aria urbană. Planificarea utilizării gazului în vasta suprafaţă urbană, atunci cînd există mari consumatori, este o problemă tehnologică şi economică foarte complexă. În felul acesta, aspectul ecologic trebuie să fie respectat corespunzător. Astfel, se impune o metodă de corelare între reţeaua de gaz şi sistemul de producere a gazului şi capacitatea de distribuţie la consum normal şi la vîrfurile consumului, precum şi ridicarea acestuia din momentul stabilit pînă la extinderea prevăzută a consumului. Această cercetare prezintă un model tehnico-economic al unui sistem ce include corect mega-parametrii ca bază unică, extins cu indexul necesar pentru suplimentarea cu gaz din afară a sistemului. Modelul permite ca gazul să nu fie înlocuit cu o energie de bază echivalentă. Utilizînd acelaşi criteriu, a fost posibil să se trateze pe baza aceluiaşi model, gazul din producţii tehnologice diferite (ca exemplu gazul natural, gazul din uzinele de gaz din oraş, amestecuri de gaze, gaz natural lichefiat etc.)
Analiza economică şi evaluarea economică pot fi efectuate, dacă ele se bazează pe preţurile unităţilor de energie sau a unităţilor de cantitate. Modelul permite de asemenea separarea părţilor acordate sectoarelor de consum comercial. Deşi modelul este definit în esenţă ca o relaţie între 3 mega-parametrii, este de asemenea posibilă urmărirea interacţiunii lor în funcţie de timp.
Sînt unele limite ale modelului, în ce priveşte siguranţa parametrilor proiectaţi şi condiţiile globale diferite şi presupuse.
Aceste condiţii globale sînt extinse în modele separate. Modelul este de asemenea flexibil în ce priveşte aplicarea sa, care se desfăşoară de la descrierea imediată şi simplă, pe bază de modele, pînă la programarea şi simularea pe calculator a unei baze largi de date. Acest model este de asemenea nelimitat, în ce priveşte dimensiunea unor parametri. Singurele limite ale modelului sînt acelea, după cum s-a observat, în ceea ce priveşte calitatea şi compatibilitatea datelor.

CAR, T., Nafta, 42, nr. 12, 1991, p. 499

S. C.

O nouă utilizare a therbonului. Therbonul, cauciuc nitrilic hidrogenat de mare performanţă, al firmei Bayer, este utilizat pentru fabricarea joantelor de etanşare, a pistoanelor de la amortizoarele de presiune a gazelor. Acest elastomer asigură o etanşeitate fiabilă între diferitele fluide, în cazul joantelor pistoanelor între azot şi ulei şi rezistă la constrîngeri dinamice extreme. Materialul oferă în plus o rezistenţă de lungă durată în funcţionare, la temperaturi înalte pînă la aproximativ 150° C. Prezintă o bună stabilitate la gonflare şi la permeabilitate în contact cu numeroase fluide.

x x x Information Chimie, nr. 323, dec. 1991, p. 116

C. I.

Nou sistem de hidrogen HyTEX. Texaco Developement Co a dezvoltat un nou sistem de producere a hidrogenului HyTEX, în scopul multiplicării, ca necesitate a sporirii cererii de hidrogen de către rafinori şi producători de chimicale şi ca rezultat al amendamentelor la Clean Air Act. Aceste amendamente cer cîteva reduceri majore a conţinutului admisibil de sulf în benzină şi combustibil diesel. Cerinţele rafinăriilor pentru hidrogen normal au fost acoperite de reformarea catalitică directă a benzinei şi reformarea cu abur a gazelor naturale. Numai în ultimul timp, cu restricţiile privind mediul înconjurător, cererea de hidrogen a început să depăşească oferte. Sistemul HyTEX va produce necesarul de hidrogen şi simultan va reduce efluenţii în atmosferă prin utilizarea hidrogenului în curent gazos.

Alimentarea pentru sistemul HyTEX este tipic gazului evacuat de la cracarea catalitică şi hidrotratare. Gazul natural este returnat la alimentare.

Sistemul HyTEX este o optimizare a unor tehnologii severe mai vechi. Acesta permite o flexibilitate considerabilă în adaptarea la rafinăriile şi instalaţiile chimice existente, precum şi în adaptarea la instalaţiile noi, unde hidrogenul de mare puritate este necesar la presiune ridicată.

Cheia sistemului este secţia de absorbţie cu presiune oscilantă (SAP), care garantează puritatea sistemului. Texaco a cercetat separarea cu membrane, dar căderea de presiune prin membrane a fost prea ridicată. Instalaţia SAP furnizează presiunea ridicată necesară. Instalaţia Anacontes a firmei Texaco din Washington va produce 16 mil. picioare cubice/zi de hidrogen de mare puritate la o presiune nominală de 950 psig. Sistemul HyTEX este o consecinţă a procesului de gazeificare, care nu trebuie să genereze nici un oxid de azot, CO_2 sau SO_2, eliminînd necesarul pentru instalaţiile de reducere catalitică la coş.

Presiunea maximă posibilă pentru hidrogenul produs este 1 200 psig, care elimină necesarul obişnuit de compresoare costisitoare şi consumul puterii corespunzătoare.

Principala instalaţie în sistemul HyTEX include o secţie de gazeificare, un proces de schimb a CO şi o secţie de purificare finală a gazului. Alimentarea cu gaz este preamestecată cu oxigen şi comprimată pentru admisie în gazeificator.

Chimismul în gazeificator depinde de caracterul gazelor şi este complex. În orice caz, produsul rezultat de la gazeifiere este gaz de sinteză, care este răcit cu duş de apă. Apa din proces este recirculată şi/sau tratată printr-un tratament de ape uzate pentru reutilizare.

Gazul de sinteză este transformat printr-o reacţie de schimb, care este puternic exotermă şi furnizează căldura pentru generarea aburului. Aburul este livrat în afară pentru vînzare sau consumat intern. Efluentul de la reactorul de schimb este trecut în instalaţia SAP, care absoarbe efectiv totul cu excepţia hidrogenului. Produsul este hidrogen de puritate 99,9% la presiune peste 1200 psig.

x x x J. Sci. Ind. Res, **50**, dec. 1991, p. 985

C. I.

Primul prototip holografic al elementelor optice. Prof. Helmut Müller şi Jörg Gütjahr de la Polytechnic Cologne, Germania, au pus la punct primul prototip holografic al elementelor optice (HDE). HDE este combinarea holografiei şi a unei lentile optice convenţionale. Hologramele sînt apte să reproducă normal 3-D obiecte în exact două dimensiuni (2-D), efectul de perspectivă fiind obţinut printr-un procedeu special de expunere, folosind razele laser. Cei doi au folosit acest procedeu şi au proiectat o lentilă optică specială, care repetă din 25 în 25 de mm o hologramă pe un filtru extrem de subţire şi de o mare rezoluţie. Hologramele erau virtual transparente ca un film, fiecare secvenţă putînd fi văzută în întregime.

Pe deasupra, lentilele au focalizat lumina şi au produs un centru focal la aproximativ 25 mm în spatele hologramelor. Totuşi, ei au obţinut de asemenea proprietăţile de difracţie şi descompunere spectrală a hologramelor.

Filmul material transparent cu elementele optice holografice a fost apoi aplicat pe o jaluzea cu şipci transparente. Astfel a fost posibil controlul luminii incidente. Prin rotirea şipcilor hologramele ar putea fi modificate corespunzător schimbării unghiului de incidenţă al luminii soarelui. Cantitatea de lumină incidentă poate fi de asemenea variată în acest mod. Consumatorul ar putea decide cît de multă şi ce fel de lumină i-ar place să aibă în cameră. Cu toate acestea, există, limite în dirijarea luminii chiar şi cu această metodă. Cel mai bine, mai sus de 10 m în interiorul camerei trebuie să fie lumină. Soarele nu dă numai lumină ci şi căldură. Aceste forme de energie sînt deopotrivă necesare în clădiri, variind cantităţile, depinzînd de ore din zi, anotimp şi scopul în care camera este folosită. Pornind de la acestea, cercetătorii au dorit să înmagazineze excesul de lumină în ghid de unde, făcută pe o sticlă acrilică ieftină sau să materializeze aceasta convertind-o fotovoltaic în electricitate.

Primul prototip al componentelor pentru elemente holografice, care a fost studiat în laborator, se află în faze de construcţie. Pentru folosirea componentelor transparente în încăperi au fost întocmite programe pe calculator, cu care, printre alte lucruri, poate fi coordonată distribuirea luminii zilei în cameră, întrerupătoarele luminii artificiale şi ale căldurii din cameră. Astfel se speră stingerea optimului utilizării luminii şi căldurii furnizate de soare şi salvarea pe cît posibil a energiei.

x x x J. Sci, Ind, Res 50, dec. 1991, p. 985

C. I.

Cronică

În perioada 10-14 mai 1992 a avut loc în Ungaria conferința "Euroenvironment '92" sub egida Federației Societăților Europene de Chime (FECS).

Conferința a fost găzduită de Societatea de chimie din Ungaria, susținută financiar de fundația ungară "Industria pentru mediul înconjurător", Comitetul ungar pentru dezvoltare tehnologică, Ministerul Federal al Austriei pentru Protecția Mediului și s-a desfășurat în sala de ceremonii a Academiei Ungare de Științe din Budapesta.

Subintitulată "Chimia pentru protecția mediului înconjurător", conferința a reunit patru direcții principale din cadrul FECS și anume: chimie analitică; chimia și mediul înconjurător; chimie alimentară; conservarea moștenirii culturale.

La lucrările conferinței au participat 150 de specialiști din institute de cercetare științifică, universități precum și din organisme naționale și internaționale cu activitate în domeniul protecției mediului, reprezentînd 15 țări: Anglia, Franța, Germania, Austria, Suedia, Belgia, Italia, Ungaria, Elveția, Spania, Slovenia, România, Croația, Statele Unite ale Americii.

Scopul reuniunii a fost să contribuie la soluționarea problemelor actuale ale omenirii în domeniul protecției mediului asigurînd un forum de înalt nivel pentru chimiști, ingineri, ca și pentru experți în economie și management. Pe lîngă asigurarea unui cadru larg de informare în domeniul celor mai moderne tehnologii de depoluare, s-a subliniat rolul important al perfecționării metodelor de control a calității mediului.

S-au prezentat 20 de conferințe plenare susținute de personalități marcante din domeniul cercetării mediului și influenței acestuia asupra sănătății umane din care:

-Determinarea urmelor de metale în mediul marin-M.Branica-Institutul de cercetări marine Zagreb-Croația;

-Noi concepte și strategii în monitorizarea poluării marine-J.Albaiges-Consiliul superior de cercetări științifice Barcelona-Spania;

-Tehnici de protecția mediului -A.Hackl-Universitatea tehnică Viena, Austria;

-Influența poluării asupra fertilității solului-R.Hüttl-Germania;

-Siguranța alimentației în contextul poluării mediului-M.Mercier-BSN Paris, Franța;

-Rolul chimiei în conservarea materialelor arheologice-și a monumentelor-A.Oddy-British Museum, Anglia, F.Piacenti-Universitatea din Florența, Italia;

-Impactul poluării asupra apelor de suprafață-R.Psenner-Universitatea Innsbruck, Austria;

-Poluarea mediului și sănătatea-Ch.Schlatter-Institutul de toxicologie Zürich-Elveția;

-Climatul global și sistemele energetice-Y.Sinyak-Institutul Internațional pentru sisteme de analiză aplicate-Laxenburg-Austria;

Cele două sesiuni de postere au cuprins 66 de lucrări grupate pe 16 domenii: aer, apă, sol, alimentație, toxicologie, reciclare, climatul global, chimia și moștenirea culturală, solide, deșeuri, biosferă, materii prime, tehnologii de depoluare, economia mediului, educație și informare, generalități.

România a fost prezentă în programul conferinței cu 12 lucrări elaborate de specialiști din institutele de cercetare și învățămînt superior. S-a prezentat lucrarea "Cercetări privind controlul analitic în procesele de epurare finală a apelor reziduale de rafinării și petrochimie"-autori Elisabeta Chirilă și Vasile Magearu.

În ultima zi a conferinței dl. H.Ott-reprezentantul comisiei de protecția mediului din cadrul Comunității Europene (CE) a prezentat programul CE pentru dezvoltarea menținerii mediului natural, subliniind că sînt necesare măsuri fiscale și psihologice pentru îndeplinirea acestuia. În cadrul programului există un subprogram de cercetări pentru Europa de est cu patru domenii prioritare:

1. Dezvoltarea metodelor analitice pentru controlul calității mediului;
2. Dezvoltarea tehnologiilor de protecție și depoluare;
3. Riscuri industriale majore;
4. Conservarea moștenirii culturale.

În continuare, dl.G.Pálmay-Universitatea tehnică Budapesta a prezentat modul în care este organizat sistemul educațional în domeniul protecției mediului în Ungaria. Este de subliniat că rezolvarea problemelor educaționale asigură de fapt succesul aplicării măsurilor preconizate în domeniul protecției mediului. În Ungaria există, la nivelul universităților, departamente de protecția mediului cît și colegii care pregătesc profesori pentru știința mediului. Funcționează de asemenea cursuri postuniversitare de protecția mediului iar din ianuarie 1992 la Budapesta s-a inaugurat un curs postuniversitar în limba engleză cu durata de un an în colaborare cu alte universități din CE. Acest curs pregătește "Masters" de nivel european în domeniul conservării și protejării mediului ambiant.

Discuțiile finale au fost conduse de dl. R.Kellner, președintele Societății de chimie analitică din Austria, care a fost și coordonatorul internațional al conferinței. D-sa a prezentat textul "Declarației de la Budapesta"-formulat de membrii prezidiului și acceptat de participanții la conferință. Aceasta a fost transmisă la cea mai importantă manifestare mondială a anului în domeniul protecției mediului din luna iunie la Rio de Janeiro. În declarație este subliniată îngrijorarea crescîndă a specialiștilor prezenți în ceea ce privește tendința actuală a evoluției ecosistemelor, care au capacități limitate de preluare a factorilor poluanți. Se subliniază importanța cercetărilor din domeniul chimiei și tehnologiei chimice pentru rezolvarea problemelor legate de poluarea aerului, apei, solului, alimentelor.

CHIRILĂ ELISABETA

REVISTA DE CHIMIE

Redacția: CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei nr. 139, sector VI, 77131, C.P. 12–202, telefon 37.25.93 sau 37. 65.00 int. 148, cont virament 301.45.07.01., B.C. Română, filiala sector VI.
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu

Abonamente și comenzi din țară și străinătate se primesc pe adresa redacției.

SOFTCHIM s.a.

Tehnoredactare computerizată
Camelia Pavelescu

Introducing a better way to do your job...

ChemShare's DESIGN II℠ and Microsoft® Windows™

...because your job is more than process simulation

You'll love it!

Call Us:

RO 77416 Bucharest 6
6 Dealul Măcinului Street,
Bl. D 39, Ap. 49
P.O. BOX 77400-74-128

ASTRAES

prodimex srl

THE SMART SOLUTION

ase send me my free information pack.

LE

IPANY

RESS

TCODE

EPHONE

«PECO» S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR

PETROLIERE ROMÂNEȘTI

- Societatea comercială "PECO" S.A. desfășoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE PROPRII la INTERN prin depozite, prin tranzit și prin stații "PECO"
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin rețeaua proprie mărfuri și produse de fabricație românească, provenite din import sau preluate în consignație.
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.
- Societatea comercială "PECO" S.A. efectuează diferite activități de servicii.
- Societatea comercială "PECO" S.A. prin secția proprie de Cercetare Proiectare execută studii și proiecte în domeniile :
  - depozite și stații pentru distribuția produselor petroliere;
  - gospodăriri de carburanți și lubrifianți;
  - construcții si amenajări spații comerciale, camping, parcări;
  - S.T.E. - uri pentru locații de gestiune;
  - studii pentru vînzări și active;
  - consultanță și asistență tehnică de specialitate în domeniu

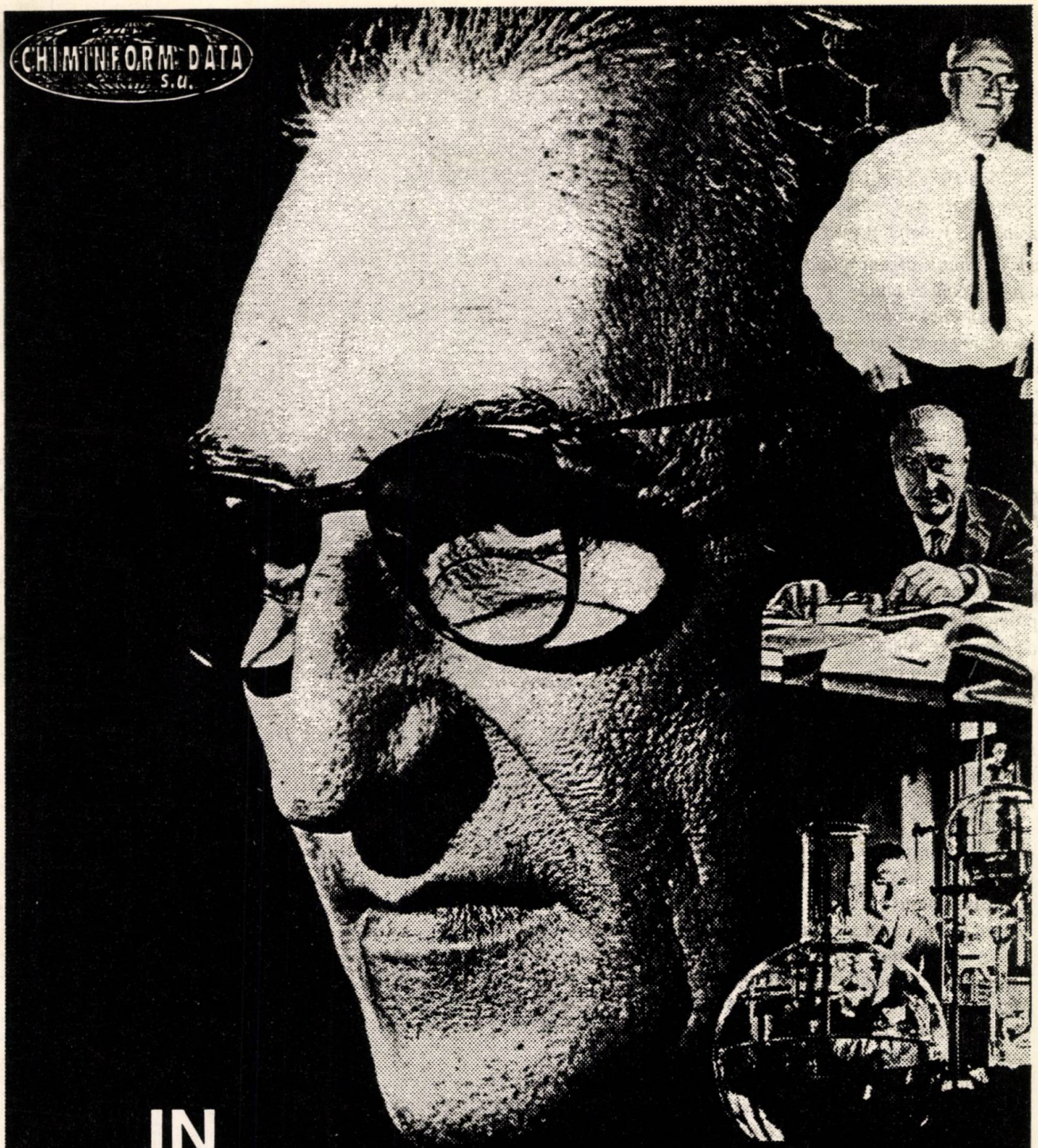
PECO

TEL.: 13.38.10
FAX.: 13.81.12
15.23.65
TELX: 10.73.9 A

Str. General Budișteanu
Nr. 11 bis Sector 1
București

E 1446

CHIMINFORM DATA s.u.



IN MEMORIAM

București - Romania
august 1992
vol.43-pag. 453 - 540
Chem.Abs.
RCBUAU 43(8)-453-540 (1992)

8 '92

REVISTA DE CHIMIE

FONDAT IN ANUL 1949

COSTIN D. NENIŢESCU

In 1992 se împlinesc 90 de ani de la naşterea lui Costin. D. Neniţescu, chimistul român cel mai cunoscut în lumea întreagă prin descoperirile sale: noi reacţii din chimia organică indexate sub denumirea de "reacţii Neniţescu", primul izomer de valenţă al unei anulene cunoscut sub numele de "hidrocarbura Neniţescu" $(CH)_{10}$, precum şi prin tratatele sale de chimie organică traduse în limbi străine, prin capitolele pe care le-a scris în monografii străine de largă circulaţie şi prin şcoala de chimie organică pe care a creat-o în România.

Aşa cum putem vorbi de "miracolul Eminescu" prin faptul că a apărut meteoric acea profundă şi armonioasă meditaţie poetică eminesciană într-o epocă în care se vehiculau idei mărunte într-o limbă încă stîngace, tot astfel putem vorbi de un "miracol Neniţescu" în ştiinţa românească dintre cele două războaie mondiale şi de după cel de-al doilea război mondial. Spre deosebire de toţi contemporanii săi din poezia românească, Mihail Eminescu a scris în scurta şi trista sa viaţă poezie, romane şi proză în limba noastră de azi, printr-un mister greu de pătruns. In mod similar, spre deosebire de cei care, ca şi el, îşi făceau studiile în străinătate şi care la reîntoarcerea în ţară erau confruntaţi cu atîtea lipsuri şi probleme legate de constituirea unei şcoli ştiinţifice, încît nu mai puteau aborda cercetări cu tematici noi, Neniţescu a găsit resurse de energie şi perseverenţă pentru a fi nu numai un şef de şcoală şi un profesor inegalabil, dar şi un cercetător de talie mondială. Intr-un peisaj aproape arid al ştiinţei româneşti din acea vreme, el a investit eforturi greu de limitat pentru a forma un grup de colaboratori şi a aborda atît cercetări aplicative relevante pentru economia românească (gaze de luptă şi antidoturi, constituenţi încă nedecelaţi ai petrolului, cauciuc sintetic, medicamente - graţie cărora a putut dispune de fonduri pentru a-şi dota laboratoarele) cît şi cercetări fundamentale în problemele relevante ale chimiei organice mondiale din acea vreme: mecanismele de reacţie ale unor procese catalizate de clorura de aluminiu, un acid Lewis tipic, în chimia hidrocarburilor alifatice; chimia ciclobutadienei şi altor compuşi de bază pentru caracterul aromatic sau antiaromatic a anulenelor; izomerii de valenţă ai anulenelor şi benzoanulenelor; transferul de ioni de hidrură şi transpoziţiile carbocationilor.

Cînd, după un deceniu de izolare faţă de lumea occidentală, ce a urmat ultimului război mondial, au început schimburi ştiinţifice cu Anglia, Germania de vest sau Statele Unite ale Americii, noi cei care-l înconjuram pe profesorul Neniţescu am constatat că graţie lui vorbim limba ştiinţei contemporane, în ciuda izolării amintite. A fost o lecţie care ne-a îmbărbătat pentru izolarea ce a urmat în cele două decenii ce s-au scurs de la dispariţia sa.

Inceputul cercetărilor întreprinse în România de tînărul Neniţescu l-a constituit elaborarea de noi sinteze ale unor compuşi heterociclici din clasa indolului, care în literatura de specialitate sunt cunoscute sub denumirea de "sinteze Neniţescu". El era proaspăt întors de la doctoratul efectuat la München cu profesorul Hans Fischer (ce urma să primească peste cîţiva ani Premiul Nobel pentru descifrarea structurii pigmenţilor sîngelui şi plantelor verzi); aceste sinteze le-a inventat şi realizat înainte de a atinge vîrsta de 28 de ani.

A urmat munca de pionierat, predînd chimia generală la Universitate şi apoi chimia organică la Politehnică în Bucureşti, conducînd doctorate şi dotînd laboratoare ce plecau "de la zero". Cei care au avut şansa de a fi colaboratorii Magistrului ştiau că în localul din strada Polizu se lucra de dimineaţa pînă seara şi că lumina se stingea în laboratorul de chimie organică cînd nu mai era nimeni în Politehnică (iar uneori cînd trebuiau urmărite continuu unele reacţii se lucra chiar 24 de ore din 24).

Cursurile sale de Chimie Organică (două volume) şi de Chimie Generală sunt atît de clare, pedagogice şi original clasificate, încît au fost reeditate chiar după dispariţia sa şi au fost folosite de peste 40 de generaţii de studenţi. In tot timpul vieţii sale, profesorul Neniţescu a actualizat, în ediţii succesive, aceste tratate cu noile descoperiri din chimie.

Frapant în activitatea didactică a Magistrului era faptul că aducea în faţa auditorului o chimie vie, ilustrată prin experienţe de curs, şi descrisă ca avînd numeroase pete albe care erau tot atîtea invitaţii de a iscodi ce se află acolo. Dintre toţi profesorii pe care i-am avut, Neniţescu era cel care ştia cel mai mult, dar şi cel care spunea cel mai des: "nu ştim...."

In numărul de faţă REVISTA DE CHIMIE grupează o serie de articole ale celor care l-au cunoscut îndeaproape pe profesorul Neniţescu. In ele se încearcă conturarea unei personalităţi atît din punct de vedere al omului de ştiinţă, cît şi al omului ca atare; se arată contribuţia sa la crearea şcolii de chimie românească, la crearea primului institut de cercetare ştiinţifică din România, la editarea revistelor româneşti de chimie cu articole în limbi străine de largă circulaţie sau în limba română, la conducerea Secţiei de Ştiinţe Chimice a Academiei.

Scopul acestor contribuţii este de a familiariza cu cea mai marcantă personalitate a chimiei organice româneşti pe cei care, fiind prea tineri, n-au putut admira personal pe Costin D. Neniţescu; celor care l-au cunoscut, acest număr din REVISTA DE CHIMIE le va fi un prilej de a şi-l aminti şi de a căuta după puterile lor să-i urmeze exemplul.

Acad. Prof. Alexandru T. Balaban
Institutul Politehnic Bucureşti
Catedra de Chimie Organică

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL INVĂŢĂMÎNTULUI ŞI ŞTIINTEI
Departamentul Ştiinţei

REVISTA DE CHIMIE

august 1992
vol. 43, pag. 453-540
Chem. Abs.:
RCBUAU 43 (8) 453-540 (1992)

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, VIRGILIU BĂNCILĂ, GHEORGHE BRANIŞTE, VALENTIN DUMITRU, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

8

I. POGANI	457 - 460	**Costin D. Neniţescu 1902 - 1970**
S. ROŞCA	461 - 467	**Costin D. Neniţescu - Creatorul şcolii româneşti moderne de chimie organică**
C. D. NENIŢESCU	468 - 482	**Sur les possibilités du développement d'une industrie chimique synthétique en Roumanie, basée sur les matières premières du pays**
M. FLORESCU	483 - 490	**Contribuţia profesorului C. D. Neniţescu la iniţierea şi impulsionarea organizării cercetării ştiinţifice în industria chimică**
A. C. RĂZUŞ	491 - 497	**Contribuţii ale profesorului C. D. Neniţescu la studiul reacţiei Friedel - Crafts**
F. BADEA	498 - 501	**Contribuţia profesorului C. D. Neniţescu şi a şcolii sale în studiul reacţiilor de solvoliză**
I. G. DINULESCU	502 - 505	**Cercetări ale profesorului C. D. Neniţescu în domeniul ciclobutadienei**
D. RĂILEANU, E. TIGHINEANU, F. DUMITRAŞCU	506 - 511	**Sinteze Neniţescu ale indolului şi epigonii**
G. MIHAI, M. ELIAN, M. MIHAI, E. CIORĂNESCU - NENIŢESCU	512 - 513	**Asupra difenildihidropentalenelor**
V. DRĂGUŢAN	514 - 526	**Metateza olefinelor şi acetilenelor. Aplicaţii în sinteza organică şi de polimeri**
"ASTRAES"	527 - 529	**Amintiri despre profesorul C. D. Neniţescu**

CONTENTS

I. POGANI
Costin D. Nenițescu 1902-1970 457
S. ROȘCA
Costin D. Nenițescu, the Creator of the Romanian, Modern, Organic Chemistry School 461
C. D. NENIȚESCU
On the possibility of Developing in Romania a Synthetic Chemical Industry, Based on the Domestic Raw Materials 468
M. FLORESCU
Professor C. D. Nenițescu's Contribution to the Initiation and Simulation of the Scientific Research Organisation in the Field of Chemical Industry 483
A. C. RAZUS
Professor C. D. Nenițescu's Contribution to the Study of Friedel- Crafts Reaction 491
F. BADEA
Professor C. D. Nenițescu and His School's Contribution to the Solvolysis Reactions Study 498
I. G. DINULESCU
Professor C. D. Nenițescu's Research in the Field of Cyclobutadiene 502
D. I. RAILEANU, E. TIGHINEANU, F. DUMITRASCU
Nenițescu Syntheses of Indole and the Epigones 506
D. MIHAI, M. ELIAN, M. MIHAI, E. CIORANESCU-NENITESCU
On the Diphenyl-dihydropentalenes 512
V. DRAGUTAN
Olefines and Acetylenes Metathesis. Applications in the Organic and Polymers Synthesis 514
"ASTRAES"
Recollections about Professor C. D. Nenițescu 527

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

I. POGANI
Costin D. Nenițescu 1902-1970 457
S. ROȘCA
Costin D. Nenițescu, créateur de l'école roumaine moderne de chimie organique 461
C. D. NENIȚESCU
Sur les possibilités du développement d'une industrie chimique synthétique en Roumanie, basée sur les matières premières du pays 468
M. FLORESCU
Contribution du professeur C. D. Nenițescu à l'initiation et la stimulation de l'organisation de la recherche scientifique 483
A. C. RĂZUȘ
Contribution du professeur C. D. Nenițescu à l'étude de la réaction Friedel - Crafts 491
F. BADEA
Contribution du professeur C. D. Nenițescu et de son école à l'étude des réactions de solvolyse 498
I. G. DINULESCU
Recherches du professeur C. D. Nenițescu dans la cyclobutadiène 502
D. RAILEANU, E. TIGHINEANU, F. DUMITRASCU
Synthèse Nenițescu de l'indole et "les épigones" 506

G. MIHAI, M. EILIAN, M. MIHAI, E. CIORANESCU-NENITESCU
Sur les diphényledihydropentalènes 512
V. DRAGUTAN
Métathèse des oléfines et des acéthylènes. Application dans la synthèse organique et des polymères 514
"ASTRAES"
Souvenirs du professeur C. D. Nenițescu 527

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

I. POGANI
Costin D. Nenițescu 1902-1970 457
S. ROŞCA
Costin D. Nenițescu, der Begründer der rumänischen modernen Schule für organische Chemie 461
C. D. NENIŢESCU
Möglichkeiten der Entwicklung einer Industrie der chemischen Synthese in Rumnien, auf Grund der Inlandsrohstoffe 468
M. FLORESCU
Der Beitrag des Professors C. D. Nenițescu zum Aufbau und zur Impulsionierung und Organisierung der Wissenschaftlichen Forschung in der chemischen Industrie 483
A. C. RĂZUŞ
Der Beitrag des Professors C. D. Nenițescu zum Studium der Friedel-Crafts-Reaktion 491
F. BADEA
Der Beitrag des Professors C. D. Nenițescu und seiner Schule zum Studium der Solvolysereaktionen 498
I. G. DINULESCU
Forschungsarbeiten des Professors C. D. Nenițescu im Zusammenhang mit dem Zyklobutadien 502
D. RAILEANU, E. TIGINEANU, F. DUMITRAŞCU
Nenițescu-Synthesen des Indols und die "Epigonen" 506
G. MIHAI, M. ELIAN, M. MIHAI, E. CIORĂNESCU-NENIŢESCU
Über Diphenyldihydropentalene 512
V. DRĂGUŢAN
Metathese der Olefine und Azetylene. Anwendung in der organischen-und in der Polymerensynthese 514
"ASTRAES"
Erinnerungen an den Professoren C. D. Nenițescu 527

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

Acest număr omagial al Revistei de Chimie este dedicat aniversării a 90 de ani de la naşterea Academicianului Costin D. Neniţescu.

Prin conţinutul lor, articolele prezentate şi-au propus să ilustreze principalele trăsături ale personalităţii sale : profesor, om de ştiinţă, cetăţean.

Ultimul discurs al Academicianului Neniţescu rostit în Aula Academiei Române în iulie 1970, intitulat "*Meditaţii asupra relaţiilor dintre ştiinţă şi tehnică*", conţine următorul mesaj pe care îl supunem judecăţii cititorilor de astăzi ai revistei :

"Voi cita o idee a unui om care nu poate fi bănuit că nu ştie ce este cercetarea dirijată şi ce avantaje prezintă ea. Iată ce a scris cîndva Max Tishler :

Interesul naţional este cel mai bine servit dacă nu uităm nici un moment că DIRIJAREA ŞTIINŢEI nu a fost şi nu va fi niciodată atît de importantă cît este LIBERTATEA ei".

IULIU POGANI

Costin D. Nenițescu
1902 - 1970

Anul acesta se implinesc 90 de ani de la nașterea celui care a fost profesorul Costin D. Nenițescu, figură strălucită a chimiei organice românești și mondiale. De la trecerea lui prematură în neființă s-au scurs, cine ar putea crede, 22 de ani, astfel încît tinerele generații de chimiști au fost lipsite de șansa de a-l fi putut cunoaște personal. Pentru noi toți cei care l-am cunoscut, apreciat și iubit, este un prilej de duioasă și nostalgică aducere aminte.

Este o sarcină nespus de grea să încerci să cuprinzi în cuvinte impetuoasa și multilaterala personalitate a profesorului Nenițescu, indiferent cît spațiu ai avea la dispoziție. Cuvintele par serbede și ele nu pot da, pentru cel care nu l-a cunoscut direct, decît o imagine palidă și estompată a celui dispărut. Mă voi strădui să-i schițez un portret cît mai fidel știind, de la bun început, că nu voi mai reuși decit într-o măsură limitată.

Este desigur foarte greu de făcut o separare între om pe de o parte și opera sa pe de alta. Totuși, pentru o descriere sistematică, aceasta apare ca necesară.

Costin D. Nenițescu s-a născut la 15 iulie 1902 în București, ca fiu al lui Dimitrie Nenițescu și Elena Nenițescu, născută Grigoriu. Familia își trage obîrșia din regiunea Branului, de unde un strămoș a descălecat în Țara Românească.

Tatăl, Dimitrie Nenițescu, a lucrat în tinerețe ca inginer topograf în slujba armatei, calitate în care a întocmit prima hartă detaliată a Dobrogei. Cu banii astfel agonisiți, tînărul pleacă în străinătate studiind dreptul la Löwen. Cu diploma de doctor în drept în buzunar, el se întoarce în țară și devine unul din cei mai renumiți avocați din Bucureștiul timpului său.

Ajuns ministru al industriei și comerțului între anii 1910 - 1921, a elaborat prima lege a asigurărilor sociale din țara noastră.

Caracter dîrz și inflexibil, era respectat, lucru neobișnuit, pînă și de adversarii săi politici. Monografia sa "Dunărea în dreptul internațional" a fost premiată de Academia Română.

De la tatăl său, tînărul Costin Nenițescu a moștenit fermitatea de caracter și dîrzenie în apărarea ideilor. De la mama sa, el a moștenit alese calități sufletești și un gust rafinat pentru tot ce este frumos.

Copilăria fericită în casa părinților, alături de sora lui mai mică Ioana, l-a marcat toată viața. Casa părinților era frecventată de cele mai proeminente personalități ale vieții politice și culturale românești.

O impresie cu totul deosebită asupra sufletului său tînăr a făcut-o Fany Seculici, scriitoare talentată, cunoscută sub pseudonimul de "Bucura Dumbravă". Prin ea tînărul Costin Nenițescu a îndrăgit frumusețile munților românești, iubire care nu l-a părăsit toată viața și pe care a știut s-o insufle și colaboratorilor săi apropiați.

După cîțiva ani de învățămînt particular, îl găsim pe tînărul Costin Nenițescu elev al prestigiosului liceu "Gheorghe Lazăr"din București, unde dă bacalaureatul în anul 1920.

Incă de pe băncile școlii, chimia, o știință plină de mister pentru tînărul elev Nenițescu, exercită asupra lui o atracție irezistibilă.

Prof. dr. ing. IULIU POGANI, Institutul Politehnic București, Facultatea de Chimie Industrială

În podul casei părinteşti el îşi înjghebează un mic laborator, în care face minunate experienţe. Una dintre acestea se soldează cu urmări neplăcute: o probă de fosfor declanşează un mic început de incendiu. Drept "pedeapsă" tînărul Costin este obligat să poarte haina arsă în spate şi cîrpită cu multă dragoste de mama lui. Studiile universitare tînărul Neniţescu le începe la Politehnica din Zürich, unde audiază cursurile unor iluştri profesori ca Debye şi Staudinger, părintele chimiei macromoleculare.

Faima profesorului Hans Fischer de la Politehnica din München îl atrage ca un magnet pe tînărul student Neniţescu, acesta venind să-şi continue studiile în anii superiori în renumitul oraş bavarez.

Între ilustrul profesor şi ilustrul elev s-au înfiripat trainice legături de prietenie, care au determinat drumul pe care avea să meargă în continuare tînărul student român.

Hans Fischer lucra în acea vreme cu asiduitate la descifrarea structurii hemului, materia colorantă din sînge. In cadrul lucrării sale de doctorat, tînărul Neniţescu a rezolvat o parte esenţială a acestei probleme fascinante. In 1952, el obţine titlul de doctor - inginer cu menţiunea "Mit Auszeichnung bestanden".

Concomitent, tînărul doctorand publică prima sa lucrare independentă apărută în Berichte: " O nouă sinteză a indolului" cunoscută astăzi ca " Sinteza Neniţescu a indolului ".

Cu toate posibilităţile, care se ofereau spre a-şi crea o situaţie foarte bună în străinătate, tînărul Costin Neniţescu s-a întors în patria lui, România, unde în toamna anului 1925 a fost numit asistent la laboratorul de chimie organică al Universităţii Bucureşti, iar apoi în 1929 devine docent la disciplina "Chimie Generală".

Mijloacele materiale, pe care le avea la dispoziţie, erau mai mult decît modeste: lipsă de spaţiu, dar mai ales o lipsă acută de utilaje şi de chimicale. Este de mirare cum au putut fi efectuate lucrări atît de valoroase, numai prin muncă neobosită şi entuziastă, care au atras la timpul lor atenţia lumii întregi de specialitate, avînd la dispoziţie mijloace atît de rudimentare.

Anul 1935 deschide tînărului chimist Costin Neniţescu noi perspective: este numit profesor de chimie organică la Institutul Politehnic Bucureşti, post în care a activat pînă la sfîrşitul vieţii.

Şi aici a fost obligat să pornească aproape de la zero, trebuind să organizeze laboratoarele de chimie organică ale nou înfiinţatei Facultăţi de Chimie Industrială.

Lucra neobosit din zori pînă în noapte, nu cruţa nici un efort şi nici o cheltuială din modestele sale venituri ca să procure aparatură, chimicale, publicaţii ştiinţifice.

S-a înconjurat de o pleiadă de tineri cercetători entuziaşti, dintre care este de amintit în primul rînd doamna acad. dr. Ecaterina Ciorănescu-Neniţescu, viitoarea sa soţie, care a stat tot timpul alături de el, aşa cum se spune "la bine şi la rău".

Numărul colaboratorilor apropiaţi, majoritatea provenind din foştii săi studenţi, este foarte mare. Este imposibil ca măcar să-i enumăr pe toţi, le cer iertare tuturor pentru aceasta.

Personal, am audiat primele cursuri ale "Magistrului", cum îl numeam între noi, începînd cu anul 1942, ca student în anul II al Facultăţii de Chimie Industrială. Am aşteptat cu vie emoţie sosirea la prima oră de curs a profesorului Neniţescu, despre care auzisem atîtea lucruri frumoase. La un moment dat uşa s-a deschis şi în prag a apărut statura impozantă a profesorului, care, cu paşi măsuraţi, s-a îndreptat spre catedră. In urma lui au intrat în sală vreo şapte - opt colaboratori, care au ocupat locurile libere din faţă. S-a făcut linişte şi Magistrul şi-a început cursul. Din primul moment, el ne-a fascinat şi ne-a captat atenţia, atît prin ceea ce spunea cît mai ales prin felul "cum" le spunea. Expunerile erau pur şi simplu fascinante, de o claritate de cristal, iar numeroasele experienţe, care însoţeau prelegerea, făceau ca cele spuse să prindă viaţă.

Trec peste marile emoţii pe care, cum era şi firesc, fiecare din noi le-a avut la examene.

În anul 1946 am avut parte de marea cinste de a fi invitat de profesorul Neniţescu să-mi lucrez proiectul de diplomă în laboratorul de Chimie Organică. Se împlinea astfel o mare dorinţă de a mea, pe care nu aş fi avut nicicînd curajul s-o exprim cu voce tare.

Am pătruns astfel într-o lume nouă şi minunată pentru mine, a cărei atmosferă de muncă febrilă îmi este imposibil s-o redau.

Profesorul Neniţescu, cel care în timpul cursurilor mi se păruse rece şi distant, s-a dovedit dintr-o dată omul cel mai apropiat şi plin de suflet. Trăiam cu toţii ca într-o mare familie, în care "Magistrul" dădea tonul. Ne bucuram cu toţii de succesele fiecăruia dintre noi, întristîndu-ne, dacă unul din noi avea vreun necaz.

Încă student la diplomă fiind, am fost invitat să particip la o excursie la Snagov alături de membrii catedrei. Cu această ocazie am putut cunoaşte o nouă faţetă a personalităţii profesorului Neniţescu, aceea de om vesel şi exuberant, de o neimaginabilă tinereţe sufletească, calităţi pe care am avut apoi ocazia de nenumărate ori să le admir, cînd, numit asistent la catedră, am pătruns definitiv în această mare familie şi participam la numeroasele excursii făcute în munţii Bucegi cu colectivul. Profesorul Neniţescu se dovedea un ghid admirabil, care cunoştea fiecare potecuţă şi fiecare văgăună din Bucegii lui dragi.

La laborator profesorul sosea primul şi pleca de obicei ultimul. Adesea ne aduna pe cei care ne nimeream la laborator la acele ore tîrzii şi ne invita la el acasă, la o masă frugală şi un păhărel de băutură, de obicei un vermut italian în jurul căruia se înfiripau conversaţii fascinante pe teme extraprofesionale din domeniul picturii, literaturii, muzicii, istoriei, dar şi al botanicii sau astronomiei, magistrul dovedindu-se un erudit de o vastă cultură umanistă, depăşindu-ne pe noi toţi laolaltă. Am trăit cu toţii din plin această atmosferă de muncă, legată de decepţii şi de mari satisfacţii. Nici unul dintre noi nu am fi plecat de la "Magistrul", deşi din punct de vedere material în alte locuri de muncă ni se ofereau mari tentaţii.

Nici nu am observat cum au trecut anii şi iată că în dimineaţa de 28 iulie 1970 ne-a venit de la Buşteni, cu totul pe neaşteptate, vestea cutremurătoare a trecerii în nefiinţă a celui care a fost atîţia ani părintele nostru spiritual. În noi toţi s-a prăbuşit atunci o lume. Nici nu ne puteam pînă atunci imagina laboratorul nostru fără figura luminoasă a profesorului Neniţescu. Spiritul întronat de el a continuat însă să ne conducă paşii şi ne mai conduce şi acum, după aproape un sfert de secol de la dispariţia lui.

Înzestrat cu capacităţi intelectuale şi o putere de muncă de excepţie, profesorul Neniţescu a muncit o viaţă întreagă cu o pasiune nestăvilită în domeniul cercetării ştiinţifice. Activitatea de cercetare ştiinţifică a profesorului Neniţescu a fost prodigioasă. A fost deschizător de drumuri în cele mai variate direcţii ale chimiei organice pure, dar nu a neglijat niciînd unele probleme aplicative majore.

Profesorul Neniţescu citea enorm şi era permanent la curent cu ultimele realizări pe plan mondial în toate ramurile chimiei organice, dar şi în domeniile conexe. Pentru lucrările de interes direct, întocmea fişe sistematice, aranjate într-o ordine perfectă.

Pe baza celor citite în literatura mondială, cu imaginaţia lui debordantă îşi punea noi şi noi probleme, căuta noi soluţii de rezolvare, pe care le discuta apoi cu colaboratorii. Urma o cercetare minuţioasă a literaturii cu concursul colaboratorilor interesaţi, sub îndrumarea directă a profesorului, pentru a se cunoaşte căile bătătorite de alţii, dar şi noile drumuri neumblate încă. Începeau apoi primele experimentări, succesele şi insuccesele acestora, inspirînd noi şi noi posibilităţi de continuare a drumului spre ţelul final. În caz de insucces, profesorul Neniţescu dădea dovadă de o intuiţie pătrunzătoare asupra cauzelor pentru care o reacţie nu decurgea cum s-ar fi dorit, prilej de a descoperi noi şi noi fenomene şi aspecte noi legate de transformările chimice. Lucrările erau conduse cu cea mai mare meticulozitate, nici un detaliu nefiind lăsat la voia întîmplării. Este clar că numai două mîini nu ar fi fost de ajuns pentru a efectua nici măcar a zecea parte din activitatea de cercetare atît de bogată a profesorului Neniţescu. El era ajutat în munca sa de un mare număr de colaboratori de toate vîrstele şi gradele.

Ideea iniţială a unei teme de cercetare aparţinea aproape de fiecare dată exclusiv, "Magistrului". Acesta discuta permanent cu colaboratorii, urmărea îndeaproape desfăşurarea muncii de documentare, discuta desfăşurarea experimentării, asista personal la o fază mai dificilă a unei sinteze. Obliga însă şi pe colaboratori să-şi pună capul la contribuţie, era foarte receptiv la ideile acestora şi aprecia foarte mult, aş îndrăzni să spun chiar că supraaprecia contribuţiile colaboratorilor săi la rezolvarea unei probleme legate de o cercetare ştiinţifică. Cunoştea foarte bine "părţile tari" şi "părţile slabe" ale fiecărui colaborator în parte şi dădea fiecăruia spre rezolvare aspecte despre care ştia că pot stîrni interesul respectivului şi care se potriveau cel mai bine cu capacităţile acestuia.

Cînd unul din colaboratori obţinea rezultate deosebite, profesorul Neniţescu nu era deloc sgîrcit cu laudele. Ceea ce caracteriza activitatea de cercetare a profesorului Neniţescu, precum şi orice altă activitate de altă natură, erau corectitudinea şi probitatea absolută. Meritele fiecărui colaborator erau totdeauna recunoscute, iar o eventuală recompensă era distribuită în modul cel mai echitabil, neuitîndu-se decît pe sine.

Profesorul Neniţescu se angrena în lumea ştiinţifică internaţională, purtînd o vastă corespondenţă cu somităţi ştiinţifice de peste hotare, cu care făcea pe această cale schimburi de idei, în probleme ştiinţifice majore, se făceau informări reciproce despre stadiul în care se aflau unele cercetări de interes comun. În relaţiile sale cu lumea

ştiinţifică externă, profesorul Neniţescu dădea dovadă de acelaşi spirit de "fair play". Ilustrativ în acest sens este modul prietenesc în care profesorul Neniţescu s-a înţeles cu chimistul german Rudolf Criegee asupra împărţirii unui domeniu de cercetare comun: acela al derivaţilor de ciclobutadienă.

Este imposibil să se schiţeze măcar, în cadrul acestui articol, principalele domenii de cercetare abordate cu atîta succes de profesorul Neniţescu. Aceasta va face obiectul multor altor articole omagiale publicate cu ocazia evenimentului comemorat.

Activitatea ştiinţifică prodigioasă a profesorului Neniţescu s-a bucurat de o unanimă apreciere atît în ţară, cît şi peste hotare.

În anul 1940 el devine membru corespondent al Academiei Române, fiind ales membru titular în anul 1955. A fost decorat cu numeroase decoraţii române şi străine, a fost distins de două ori cu Premiul de Stat.

A fost ales membru a numeroase academii străine şi a unor societăţi chimice, cum ar fi Academia Leopoldină (Germania), Academia Germană de ştiinţe (München), Academia Saxonă de ştiinţe, Academia de ştiinţe din Moscova, Academia Poloneză de ştiinţe, Societatea Chimică Cehoslovacă, Academia Ungară de ştiinţe.

În 1968 a fost invitat la Universitatea Harvard (S.U.A.) pentru a ţine "Conferinţa Max Tischler", cinste acordată doar unor oameni de ştiinţă proeminenţi,dintre care foarte puţini din alte ţări. Scurt timp înainte de decesul său, profesorul Neniţescu a fost anunţat că Societatea Chimică Germană din R.F.G. i-a acordat una din cele mai înalte distincţii în chimie, medalia "August Wilhem Hoffman". Moartea sa prematură l-a împiedicat să participe la decernarea medaliei.

Profesorul Neniţescu reuşea să împletească în modul cel mai strîns şi armonios munca de cercetare ştiinţifică cu activitatea didactică. Dînsul considera că în chimie, mai mult ca în alte ştiinţe, cea mai bună metodă pentru acumularea de cunoştinţe este lucrul în laborator. Crezul său în această privinţă este înscris pe placa comemorativă în sala A 040 (Amfiteatrul Neniţescu) în localul din str. Polizu a Institutului Politehnic: "Pentru a reuşi să transmiţi ştiinţa trebuie să fii tu însuţi creator de ştiinţă sau cel puţin să te străduieşti să fii".

Prelegerile lui din această sală de curs, de o claritate desăvîrşită şi o înaltă ţinută academică au transmis timp de patru decenii făclia ştiinţei în rîndurile atîtor generaţii de studenţi.Lucrările de laborator ale studenţlor erau şi ele urmărite cu atenţie de profesorul Neniţescu,prezent zilnic între studenţii din laborator, punînd întrebări,explicînd fenomene, dînd sfaturi.

Încă înainte de cel de al doilea război mondial, profesorul Neniţescu aduna în laboratorul lui studenţii, care se distingeau prin rezultate bune, cărora le dădea mici teme de cercetare, înfiinţînd astfel primele cercuri ştiinţifice studenţeşti. Dintre studenţii,care se distingeau la aceste lucrări,se alegeau studenţii chemaţi să facă proiectul de diplomă în cadrul laboratorului de chimie organică. Viitorii doctoranzi, pentru care profesorul Neniţescu se preocupa să le găsească un post la catedră proveneau în majoritate dintre aceştia.

Tratatul de chimie organică în două volume, apărut prima dată în anul 1928, a ajuns astăzi la a 7-a ediţie.Vechii colaboratori îşi mai aduc aminte cu cîtă migală şi dragoste ţlefuia profesorul Neniţescu fiecare frază din aceste ediţii succesive, aducînd de la o ediţie la alta toate completările impuse de progresele ştiinţei. Despre orice problemă de chimie generală se poate găsi în acest tratat o scurtă descriere, care conţine esenţialul.

Profesorul Neniţescu s-a preocupat îndeaproape şi de studiul chimiei organice în liceu.Mărturie stau manualele de chimie organică de liceu, elaborate după concepţiile lui înaintate, care au dus la un mare salt în pregătirea elevilor. Din păcate, din motive puţin clare aceste manuale au fost scoase la un moment dat din programa de învăţămînt.

Cele spuse nu vor putea da decît o imagine palidă şi incompletă despre rolul esenţial pe care l-a jucat profesorul Neniţescu în dezvoltarea învăţămîntului chimic românesc şi a chimiei româneşti în general. Posteritatea îl va aprecia pe profesorul Neniţescu ca pe un om drept şi integru , care şi-a pus extraordinarele sale capacităţi în slujba neprecupeţită a dezvoltării chimiei româneşti, dînd astfel dovadă de un fierbinte patriotism, care poate constitui un exemplu demn de urmat pentru generaţiile viitoare.

SORIN ROŞCA

Costin D. Nenițescu creatorul școlii românești moderne de chimie organică

"Exegi monumentum aere perennius"

Horațiu, Ode

La 15 iulie în acest an, 1992, se împlinesc 90 de ani de la nașterea marelui nostru chimist Costin D. Nenițescu. Și tot în această lună se împlinesc 22 de ani de la acea zi de 28 iulie 1970 care a adus dispariția sa brutală, neașteptată, nespus de dureroasă pentru toți cei ce i-au fost apropiați.

Au trecut așadar mai bine de două decenii de cînd profesorul Costin D. Nenițescu ne-a părăsit pentru totdeauna. Și totuși prezența sa este extrem de vie în conștiința celor de azi. Firesc, în conștiința celor care i-au fost apropiați, colaboratori, studenți sau măcar contemporani interesați de viața spirituală-științifică, universitară- a vremii lor; dar, fapt interesant, Costin Nenițescu este prezent și în conștiința noii generații, a celor care nu l-au cunoscut direct. Care este oare cauza acestei perenități? Poate vasta sa operă științifică acoperind domenii variate și importante ale chimiei organice, sau poate admirabilele sale cărți de chimie, care au ghidat cîteva generații în studiul acestei importante și interesante științe?

Fără îndoială există mult adevăr în fiecare din aceste temeiuri: sînt numeroase descoperirile științifice fundamentale, pe care le datorăm omului de știință, care a fost Costin Nenițescu și ele au intrat definitiv în patrimoniul universal al științei chimice, adeseori purtînd în semn de recunoaștere al paternității lor numele savantului. Pe de altă parte, "moștenirea" în spirit arghezian lăsată de profesor își păstrează în multe privințe neștirbită valoarea, cărțile sale rămînînd lucrări de căpătîi și pentru noua generație.

Ar fi însă o explicație cu totul incompletă a forței de a dăinui în vreme a puternicei personalități a profesorului Costin Nenițescu.

Așa cum foarte bine intuise Geo Bogza, care scria la scurtă vreme după dispariția profesorului: "Țara pierde un savant, spune solemnul necrolog. Pierde mult mai mult decît un savant" [1].

Într-adevăr, timpul scurs de atunci ne-a întărit convingerea că țara pierdea mai mult decît un savant, mai mult decît un profesor: pierde un mare spirit, "un neînvins și invincibil spirit umanist"[1], una din acele personalități capabilă, datorită forței cîmpului ei spiritual, să mobilizeze și să concentreze alte energii, într-un tot, care reprezintă o entitate calitativ și valoric superioară.

Este un proces asemănător celui descris de astrofizică privitor la fenomenele ce au loc din timp în timp în materia interplanetară: la început este un nor difuz, complex și neomogen; din această dezordine începe la un moment dat o concentrare sub influența propriei gravități, dar mai ales a unui factor extern, a unei unde de șoc, care polarizează și orînduiește materia. Acestea sînt locurile unde se formează sistemele stelare noi, care există apoi multă vreme după legile impulsului inițial primit.

În viața spirituală, un astfel de proces este numit simplu creerea unei școli. Termenul are desigur semnificația dată de grecii antici și a cărei imagine vizuală o percepem, îndeobște cu ochii lui Rafael: "Magister" și discipolii cu figuri luminate de bucuria de a gîndi împreună asupra esenței și existenței lumii.

În esență, profesorul Costin Nenițescu a fost un "Magister" al epocii moderne în chimia organică

Prof. dr. ing. SORIN I. ROŞCA, Institutul Politehnic, București, Facultatea de Chimie Industrială

românească. Așa l-au și numit, cu dragoste și respect, colaboratorii săi apropiați, așa îl păstrează și azi în amintirea lor și așa îl vor transmite, probabil, generațiilor viitoare.

Aparent este o sarcină ușoară să descrii viața și opera profesorului Costin Nenițescu. Este doar atît de bogată în evenimente și realizări de seamă! Și totuși este atît de greu să observi și mai ales să descrii în vorbe inefabilul care a dat atîta specificitate personalității sale făcîndu-ne să ne întrebăm ca odinioară Shakespeare: cînd oare asemeni lui veni-va altul?"

Încercarea de față este rezultatul precumpănirii sentimentului datoriei de a încerca să redau, fie și imperfect, modul în care l- am văzut și l-am prețuit pe profesor, față de teama că nu voi reuși să exprim niciodată emoția reală pe care o resimțeam în preajma acestui om deosebit.

Cînd și-a început cariera academică la Universitatea din București, tînărul asistent de numai 23 de ani Costin Nenițescu, aducea cu sine un important capital științific: făcuse studii superioare de chimie la două din cele mai renumite universități europene: Politehnica din Zürich și Universitatea Tehnică din München; fusese unul din elevii preferați ai lui Hans Fischer devenit încă de pe atunci celebru pentru lucrările sale în domeniul colorantului sîngelui-hemina, lucrări pentru care a fost distins în anul 1930 cu premiul Nobel. In acest domeniu atît de important pentru înțelegerea proceselor vieții, își efectuase teza de doctorat și tînărul Costin Nenițescu: sinteza acizilor filo- și cripto-pirol carboxilici [2] avea să contribuie mai tîrziu la realizarea celebrei sinteze a heminei. Dar tînărul doctor aducea cu sine mai ales un spirit nou izvorît din cîteva calități personale de mare valoare.

Exista în primul rînd în acest spirit o nestăvilită dorință de a crea ceva nou, altfel decît ceea ce fusese cunoscut mai înainte. Inclinația sa spre o gîndire independentă, originală, dăduse încă mai demult dovezi elocvente. In perioada pregătirii tezei de doctorat realizase, complet în afara tutelei conducătorului său științific, o sinteză originală a indolului prin reducerea *o* - nitro-ω- nitrostirenului [3]. Simplitatea ideii - care de altfel a conferit sintezei o valoare preparativă neperimată pînă astăzi - a surprins și a stîrnit admirația mentorului științific, Hans Fischer. Intr-adevăr, marele chimist nu se înșela:metoda a rămas în arsenalul sintezelor valoroase ale indolului purtînd pentru totdeauna numele descoperitorului ei: "sinteza Nenițescu" [4].

Dar marea înclinație spre originalitate a viitorului savant este o trăsătură de caracter ce poate fi regăsită încă mai de timpuriu, la tînărul de numai 16-17 ani care nota într-un caiet în anii 1917-1919 : "Notițele din acest caiet nu vor fi propriu zis un jurnal, nu voi scrie zilnic și nici nu voi povesti toate întîmplările din viața mea. Voi scrie numai despre ceea ce mă preocupă și nu mă voi conduce după nici o normă. In modul acesta voi putea ști, după cîțiva ani, evoluția gîndirii mele ". Iar într-o adnotare la una din încercările sale literare din acea vreme, o nuvelă istorică scrisă în 1918, spune că "va trata acest subiect din alt punct de vedere decît cel adoptat de Plutarh în ale sale "Vieți ale bărbaților iluștri" [5]. Dincolo de naivitatea specifică vîrstei, aceste mărturisiri vădesc un spirit non-comformist, un căutător asiduu al căilor încă neumblate. Nu ne va surprinde așadar faptul că la rîndul său studentul Costin Nenițescu admira spiritul novator al unora din profesorii săi. "De la Staudinger * am învățat - spunea el mai tîrziu - cît este de util să privești lucrurile și din alt punct de vedere decît predecesorii tăi".

O altă calitate esențială, vădită de timpuriu și apoi niciodată infirmată pe parcursul întregii sale vieți, a celui ce a devenit profesorul și academicianul Costin Nenițescu, a fost temeinicia și dîrzenia cu care ducea la bun sfîrșit lucrările începute, obiectivele fixate. Este o calitate dobîndită, probabil, atît prin moștenirea ereditară de la tatăl său Dimitrie Nenițescu, cît și prin educația austeră, dar principială din familie sau din școala lui Hans Fischer.

Despre tatăl său, doctor în drept și unul din fruntașii vieții sociale a țării înainte de primul război mondial, un contemporan al său scria:"Simțeai în el pe omul de fapte. De orice treabă se apuca o făcea temeinic și cerea tuturor aceeași rîvnă și hotărîre .... Muncitor, el însuși, se pricepea să atragă și să ție împrejur pe alți oameni muncitori, care nu așteaptă de obicei decît o asemenea chemare și pildă "[6].

In această descriere a tatălui, este foarte ușor de recunoscut, punct cu punct, fiul. De pildă pe cel care, primind la începutul carierei sale drept loc de lucru o cameră mică de cîțiva metri pătrați a pornit cu entuziasm la crearea primului său laborator. Sau pe cel care cîțiva ani mai tîrziu, în 1935, ocupînd prin concurs catedra de Chimie Organică de la Institutul Politehnic București, pornește din nou întreaga muncă practic de la început:un birou elegant este transformat în laborator; se construiesc mese, se introduce gaz;organizează biblioteca de laborator cu revistele și cărțile personale.

Cît despre perseverența în munca de cercetare?

Aici crezul său este dominat de educația primită în laboratorul lui Hans Fischer: "De la profesorul meu am învățat nu numai știința dar și ceva ce nu se regăsește în cărți. Am învățat, între altele, datoria de a îndrăzni abordarea unei probleme grele oricît de mult ar dura și oricît efort ar cere". Și într-adevăr niciodată nu a dat înapoi în fața dificultăților ivite: Nu a renunțat la sinteza unui intermediar necesar, nici cînd

aceasta cerea 12-13 faze consecutive şi care, cu toată acurateţea în tehnicile experimentale folosite, ducea la randamente globale de numai 1-2%; mai mult, cînd intermediarul obţinut cu atîta trudă nu a dat rezultatul scontat a avut tăria să reia încercările pe alte şi alte căi.

Nu a renunţat la o linie de cercetare promiţătoare pentru că nu avea posibilităţi de a obţine materia primă (ciclooctatetraena, pe atunci greu de procurat), ci a construit o instalaţie pentru sinteza ei în laborator. Nu a dezarmat cînd nevoile de analiză cereau un gaz-cromatograf (în primii ani după apariţia în lume a acestei metode fizice noi), ci şi-a mobilizat colaboratorii, care au reuşit să construiască un asemenea aparat!

Printr-o astfel de luptă continuă cu tot felul de greutăţi s-a format şi s-a dezvoltat marele său prestigiu ştiinţific. Nimic nu a obţinut uşor. Viaţa lui avea să fie o luptă continuă în care bucuria succesului s-a împletit nu rareori şi cu amărăciune.

Dacă viaţa i-a hărăzit culmi, i-a fost dat să le atingă după multă trudă şi zbucium, sau aşa cum spune Horaţiu: "Nil sine magno vita labore dedit mortalibus".

Este desigur firesc ca un conducător ştiinţific tînăr, dinamic, combativ, plin de idei originale şi deosebit de harnic aşa cum se vădea proaspătul conferenţiar universitar Costin Neniţescu la sfîrşitul anilor '20, să fie căutat de colaboratori. Şi într-adevăr cîţiva tineri capabili, dornici să-şi completeze studiile şi să-şi facă teza de doctorat s-au strîns repede în jurul acestui conducător energic, numai cu puţin mai în vîrstă decît ei. Iar aşteptările nu au fost deloc înşelate. Atît sub aspect pur ştiinţific, rezultatele originale, interesante, uneori neaşteptate, adeseori de importanţă crucială pentru domeniul respectiv, neîntîrziind să apară, cît şi sub aspectul relaţiilor de colaborare, al atmosferei generale de lucru din echipa de cercetare. Departe de a rămîne o simplă însumare de persoane cu interese individuale, grupul de cercetare a devenit în scurt timp un nucleu cu o sudură sufletească remarcabilă, o adevărată familie. Mutarea la Institutul Politehnic a însemnat o creştere numerică, dar şi o întărire a legăturilor sufleteşti. Acesta este fără îndoială unul din marile secrete ale succeselor ştiinţifice şi academice înregistrate în scurt timp de această catedră, dobîndirea unui rol fruntaş pe plan naţional şi în ultimă instanţă a renumelui de şcoală modernă de chimie organică.

Neîndoielnic, factorul hotărîtor în generarea emulaţiei, a spiritului de echipă strîns unită pe care l-a dobîndit acest colectiv, l-a constituit profesorul Costin Neniţescu. Deopotrivă prin competenţa sa ştiinţifică, care dădea tuturor un reconfortant sentiment de siguranţă ca şi prin farmecul său personal inegalabil.

Toţi cei care i-au fost colaboratori îşi amintesc desigur frumuseţea aparte a ceasurilor tîrzii din seară, la vremea cînd nu se mai începeau noi experienţe şi cînd rînd pe rînd se adunau cu toţii în jurul Profesorului. Discuţia aluneca atunci de la problemele de chimie la alte subiecte precum vestigii ale vechilor civilizaţii, artă, muzică, literatură, căci Costin Neniţescu avea o cultură umanistică ce uimea pe toţi cei ce au avut prilejul să discute cu el. Cunoştea clasicii şi literatura modernă; civilizaţia sumeriană, ca şi cea a vechilor egipteni şi mai ales vasta civilizaţie cretano-greacă îi erau tot atît de familiare ca şi istoria ţării desprinsă din filele cronicilor, admira pictura impresionistă, iubea muzica, îndeosebi Bach, Mozart sau Schubert.

În afară de căile complexe şi subtile ale chimiei, Profesorul şi-a condus adeseori colaboratorii pe brîne şi văi de munte, le-a arătat poteci şi locuri de el ştiute, i-a învăţat din multele lucruri, pe care le ştia despre florile, plantele, animalele şi disciplina muntelui.

"Pe noi, colaboratorii săi - spunea profesor Margareta Avram - "Magistrul" ne considera ca făcînd parte din familia sa. In zile de lucru, cu paşi siguri, plini de entuziasm, ne-a condus pe drumuri nebănuite spre culmi ale cercetării. In zilele de odihnă ne-a condus pe drumuri neumblate, spre crestele Bucegilor". [7]

Din cele înfăţişate pînă aici se conturează, sper, existenţa unor condiţii deosebit de prielnice unei creaţii spirituale elevate în colectivul condus de profesorul Costin Neniţescu. Pentru a aprecia valoarea şcolii, se cuvine însă să examinăm creaţia ştiinţifică şi academică însăşi.

Nu voi încerca o prezentare exhaustivă a producţiei ştiinţifice originale realizată sub conducerea profesorului Costin Neniţescu. Ar depăşi cu mult cadrul acestui articol. Pe de altă parte, o excelentă lucrare în acest sens, există deja [8]. Ceea ce aş vrea să subliniez în mod deosebit este faptul că această producţie ştiinţifică s-a situat pe unele din direcţiile de cea mai mare importanţă ale dezvoltării chimiei organice. De fapt nu ale dezvoltării de atunci, din perioada cînd au fost iniţiate cercetările, ci ale dezvoltării ulterioare a chimiei organice. Cercetările efectuate ne vor apare, aşadar, nu ca o plasare în domenii de succes, deja dovedite a influenţa mersul pricipal al acestei ştiinţe, ci ca o muncă de pionierat, care a generat astfel de domenii. De pe poziţia avantajoasă a unei priviri retrospective, la cîteva decenii de la publicarea ei, creaţia ştiinţifică a profesorului

---

* Herman Staudinger, profesor la Şcoala Politehnică din Zürich, fondatorul chimiei compuşilor macromoleculari. Pentru lucrările sale de importanţă teoretică fundamentală, care au permis ulterior marea dezvoltare a industriei polimerilor sintetici, a fost distins cu premiul Nobel în anul 1953.

Nenițescu ne dezvăluie o forță de anticipare cu totul remarcabilă. El a intuit în mod genial unele din cele mai importante direcții pe care se va dezvolta chimia organică și a adus contribuții de bază la întemeierea acestora. Să menționăm, pe scurt, doar două exemple: chimia reacțiilor decurgînd prin ioni de carboniu și problema ciclobutadienei.

Încă la începutul anilor '30 în cadrul cercetărilor sistematice privind reacții ale hidrocarburilor catalizate de clorura de aluminiu sînt obținute în grupul de cercetare al profesorului Nenițescu o serie de rezultate de primă importanță pentru înțelegerea ulterioară a mecanismului reacțiilor prin intermediari carbocationici. Este observat pentru prima oară rolul esențial al unui cocatalizator (urme de apă) în reacția de izomerizare a cicloalcanilor în prezența clorurii de aluminiu [9]. Această observație vine nu numai să pună capăt unor controverse din literatură generate de rezultate experimentale contradictorii, ci mai ales să poarte în sine cheia viitoarei înțelegeri a mecanismului de formare a ionilor de carboniu. Într- adevăr, mai tîrziu se va înțelege că acidul protic foarte tare care se formează prin interacțiunea dintre acidul Lewis - catalizator (clorura de aluminiu) și donorul de protoni - cocatalizator (urme de apă), este responsabil de formarea ionilor de carboniu și apoi de carbeniu. De la observarea și înțelegerea rolului cocatalizatorului, cunoașterea a evoluat ulterior firesc spre protonarea în medii superacide a metalului cu punerea în evidență a ionului de metoniu (CH_5^+) și de aici la o chimie heterolitică fabuloasă a metanului - în prezent în plină dezvoltare.

Tot din această perioadă datează o altă observație fundamentală făcută cu ocazia descoperirii reacției de acilare izomerizantă a ciclohexanului : este pus în evidență un transfer de hidrogen " într-o formă foarte reactivă" [10]. Aceasta este prima mențiune a transferului intermolecular de ion de hidrură, așa cum va fi numit mai tîrziu [11].

Dacă acestea ar fi fost singurele contribuții la inițierea chimiei ionilor de carboniu și a proceselor de transfer de ion de hidrură ar fi fost suficient pentru a situa nucleul de cercetare de la București în rîndul fondatorilor acestui domeniu. Dar cercetările grupului condus de profesorul Nenițescu au produs numeroase alte rezultate de primă importanță: au fost descoperite reacția cicloalchenelor cu cloruri acide, în prezența clorurii de aluminiu, în ciclohexan ca solvent [12] (cunoscută astăzi în literatură ca "reacția Nenițescu de acilare reductivă"), reacțiile de migrare a fenilului la alchilarea benzenului cu compuși carbonilici și carboxilici α,β-nesaturați [13], reacții Friedel-Crafts catalizate de acidul benzen-sulfonic [14], izomerizări ale fenilalcanilor [15], bis-acilarea alchenelor conducînd la săruri de piriliu [16], reacții de oxidare cu clorură de cromil [17], reacția Scholl [18]. Fiecare din aceste linii de cercetare a adus o contribuție de pionierat la chimia reacțiilor decurgînd prin ioni de carboniu. Pe de altă parte, seria de lucrări din perioada 1965 - 1970, în care sînt studiate îndeosebi reacții solvolitice, vizează înțelegerea unor aspecte mecanistice de rafinament în formarea și transformările carbocationilor [19].

Cum este firesc, această vastă și importantă muncă științifică s- a bucurat de o largă recunoaștere în opinia publică științifică internațională. Una din dovezile în acest sens o constituie faptul că, la cea mai importantă lucrare monografică în acest domeniu, "Carbonium ions", apărută în S. U. A. , profesorul Nenițescu a fost invitat să contribuie cu două mari capitole. Între acestea și cel introductiv, în semn de recunoaștere a unor priorități în timp ale școlii românești. În nota editorială, la apariția volumului III din această lucrare se spune: "De la publicarea volumului II în 1970, trei dintre cei care au adus contribuții majore la chimia modernă a ionilor de carboniu, profesorii Sir Cristopher Ingold, Costin Nenițescu și Saul Winstein, au decedat. Tuturor ne vor lipsi. Opera lor va continua, totuși, să ghideze generațiile viitoare" [20].

Locul pe care savantul român îl ocupă în circuitul universal al științei este astfel încă o dată fixat.

Problema ciclobutadienei este un alt exemplu strălucit de anticipare și abordare a unui domeniu, care ulterior s-a dovedit extrem de productiv. În anul 1968, cînd prezenta în cadrul unei conferințe Max-Tishler susținută la Universitatea Harvard rezultatele originale obținute de grupul său în acest domeniu, profesorul Costin Nenițescu, întrebat fiind ce l-a determinat să atace o problemă atît de grea, a răspuns cu cuvintele celebrului explorator Mallory atunci cînd acesta a fost întrebat de ce vrea să escaladeze Everestul: "Pentru că există". Este filozofia omului de știință, pe care Profesorul o înfățișa uneori studenților săi sub forma unei parabole: "În fața unui pisc aparent inaccesibil se află trei persoane, un dogmatic, un sceptic și un cercetător. Dogmaticul nu se angajează în ascensiune; pentru el credința că o poate face este de ajuns spre a-i da satisfacția spirituală deplină. Nici scepticul nu merge mai departe de teama inutilității. Cercetătorul știe că nu va putea atinge el însuși vîrful ; totuși începe urcușul, caută poteci, marchează drumul pentru cei care vor veni după el".

Ciclobutadiena era, în anii '50 un vîrf ascuns în ceață al chimiei organice. Ideile relativ noi izvorîte din calcule mecanic-cuantice prevedeau că trebuie să fie foarte instabilă, antiaromatică. Pentru prima oară abstracțiile matematice deveneau sfetnici ai experimentatorului. Sfetnici de încredere? În privința

ciclobutadienei, una din structurile aparent simple, răspunsul era totuşi necunoscut căci nimeni nu reuşise să o obţină. Scepticismul era cu atît mai mare cu cît nereuşitele implicaseră mai înainte şi unul din titanii chimiei, Rudolf Willstaetter. Şi totuşi profesorul Nenițescu atacă cu curaj problema. Pe parcursul unui deceniu de muncă asiduă numeroase puncte misterioase din chimia ciclobutadienei sînt rînd pe rînd clarificate : se arată că ciclobutadiena se formează în cursul unei reacţii de eliminare de brom din tetrabromciclobutan şi suferă rapid o dimerizare [21]; benzociclobutadiena - şi ea un intermediar la fel de elusiv ca şi sistemul de bază - este captată sub forma unor dimeri cu structuri diferite [22] şi apoi prin reacţii cu diene [23]; sînt obţinuţi complecşi ai ciclobutadienei [24] şi benzenului Dewar [25] pornind de la acetilene. În cursul cercetărilor în problema ciclobutadienei au mai fost obţinute unele realizări noi de importanţă majoră. A fost descrisă prepararea *cis* - diclorociclobutenei[26] (numită ulterior "diclorura Nenițescu"), care a deschis calea practică spre obţinerea complexului cu fier al ciclobutadienei; a fost sintetizată triciclo - [4,2,2,0 ^{2,5}]-decatriena [27] cunoscută azi sub numele de "hidrocarbura Nenițescu" [28]; unul din dimerii benzo-ciclobutadienei obţinut în laboratorul din Bucureşti poartă şi el numele de "dimerul Nenițescu" [29].

Atît ciclobutadiena cît şi "hidrocarbura Nenițescu" au deschis un orizont larg în sinteza organică modernă. Au devenit accesibile pe aceste căi molecule cu structuri neobişnuite de poliedre regulate, inclusiv unele din cele considerate de filosofia Platoniană ca reprezentînd esenţele lucrurilor, cum sînt tetraedranul (tetraedrul= focul) sau cubanul (cubul=pămîntul). Se poate spune că "hidrocarbura Nenițescu" , prima anulenă $(CH)_{10}$, a propulsat chimia anulenelor, azi în plin avînt. Este greu de spus, în acest moment, care vor fi consecinţele practice ale acestei chimii noi. Să notăm pentru moment doar faptul că se sintetizează de pe acum derivaţi de cuban în calitate de "compuşi energetici", adică substanţe ce înmagazinează cantităţi neobişnuite de energie.

În loc de concluzie la o trecere în revistă atît de sumară a operei ştiinţifice a savantului, voi cita cîteva cuvinte pline de sens dintr-o notă biografică a cărei importanţă este cu atît mai mare, cu cît vine din partea unuia din marii chimişti contemporani, Rolf Huisgen : "Costin Nenițescu, ca şi Hans Fischer, aparţine marilor arhitecţi ai chimiei organice." [30].

Aceste cuvinte spun foarte mult despre prestigiul ştiinţific al savantului. Dar personalitatea sa se întregeşte cu o altă latură esenţială, aceea a Profesorului, a omului de învăţămînt. Mai mult, s-ar putea spune chiar că acesta este aspectul cel mai reprezentativ ca şi cel mai bogat în consecinţe nepreţuite şi perene pentru viitorul învăţămîntului şi ştiinţei româneşti. El însuşi s-a considerat întîi profesor. În ultimă instanţă aceasta este esenţa creerii unei şcoli.

Un înţelept a spus că "acela care a făcut ca acolo unde creştea un spic de grîu să crească două, a adus o mare binefacere omenirii". Profesorul Nenițescu a format în cursul carierei sale academice peste 40 de promoţii de specialişti. Din rîndul lor, cu o intuiţie fără greş, Profesorul selecta pe cei care aveau să afle apoi că munca în domeniul chimiei organice poate da un sens major vieţii lor, aşa cum dăduse mentorului lor însuşi. Aşa s-au format zeci şi zeci de discipoli deveniţi între timp şi ei profesori şi oameni de ştiinţă, după modelul "Magistrului" şi transmiţători, la rîndul lor, ai modelului moştenit, către alte generaţii. "Et quasi cursores vitae lampada tradunt" cum ar fi spus Lucreţiu. Dar studenţii de astăzi, care nu l-au cunoscut pe Profesor, vor înţelege poate mai greu emoţia generaţiilor din trecut, care aşteptau cu interes niciodată ştirbit lecţiile "Magistrului". Ce oare genera această atracţie ? Voi încerca un răspuns cu mintea şi inima studentului de atunci: Chiar simpla sa apariţie era impunătoare : înalt, cu o frunte înaltă, nas acvilin, cu un profil caracteristic, avea o privire pătrunzătoare, plină de inteligenţă. Figura oglindea complexitatea sufletului, iar mobilitatea expresiei reflecta un temperament vulcanic. Era apoi cuvîntul, de o frumuseţe aparte, deosebită, izvorîtă nu din metafore, nici din arta oratoriei, ci dintr-o perfectă îngemănare a ideilor, din firul limpede care ducea spre dezlegarea enigmelor, spre descoperire. Oferea o plăcere spirituală deloc mai prejos decît cunoaşterea artistică şi iată că ceea ce pare aproape neverosimil se producea: auditoriul era cu totul captivat de ceea ce un neiniţiat ar numi doar "abstracte şi aride" formule chimice. Ce forţă, ce mijloc puternic de cultivare a valorilor morale şi spirituale se dovedeşte a fi cuvîntul rostit de la catedră, atunci cînd se întemeiază pe competenţă şi respect pentru adevăr! O competenţă care nu venea doar dintr-un geniu în-născut şi nici dintr-o simplă rîvnă de culegător din cărţi; ştiam, simţeam cu toţii cei ce-l ascultam că adevărurile spuse erau verificate, trăite, nu de puţine ori găsite chiar, de cel ce ni le transmitea. Aveam un reconfortant sentiment de certitudine dat de conştiinţa faptului că ne aflăm la izvorul primar, sigur, nepoluat de preluări ce i-ar fi putut vicia calitatea. Eram şi mîndri de faptul că idei ştiinţifice fundamentale intrate deja în patrimoniul chimiei şi care, desigur, erau studiate pe meridiane oricît de îndepărtate, în orice mare universitate din lume, îşi aveau sorgintea în laboratorul alăturat, iar nouă ne erau transmise de

însuşi descoperitorul lor. Era aşa pentru că profesorul nostru a fost întreaga viaţă credincios ideii că pentru a fi eficient în transmiterea ştiinţei trebuia să ai şi vocaţia de a o îmbogăţi. Dar dacă generaţia de azi şi cele viitoare nu vor mai putea niciodată să se bucure de astfel de trăiri, nu este mai puţin adevărat că au şi ele posibilitatea de a cunoaşte direct o parte din fiinţa profesorului Neniţescu. Acea parte care a fost pentru totdeauna păstrată de filele cărţilor sale. Conştient de importanţa existenţei unor tratate universitare moderne, care să dea tineretului posibilitatea unui studiu temeinic al chimiei, Costin Neniţescu a scris încă în 1928 prima ediţie a cărţii de chimie organică. O carte care de atunci este nelipsită din mîna tuturor celor ce studiază chimia ; o carte care a deschis pasiuni pentru chimia organică; o carte care a făcut ca tinerii români să se situeze în frunte în competiţiile ştiinţifice internaţionale; o carte care răspîndind cunoştinţe în rîndul răspînditorilor de cunoştinţe a dus la o creştere exponenţială a interesului pentru chimia organică. Cartea a rămas de peste 40 de ani principalul ghid al celor ce învaţă chimia organică, pentru că este greu ca cineva să-şi dorească ceva mai mult de la o scriere de acest gen. Elaborată de un pedagog cu o vastă experienţă de predare, de cercetătorul care a străbătut el însuşi principalele domenii ale chimiei organice, cunoscător rafinat al faptelor şi ideilor din chimia organică de totdeauna, cartea poartă pecetea personalităţii autorului. Stilul în care este scrisă ne reaminteşte lecţiile Profesorului: Fiecare idee era chibzuită şi aşezată la locul ei firesc, prisosurile erau judicios cernute, nimic din ceea ce era important nu lipsea. Asupra acestei ultime idei există numeroase mărturii. Cei care au îmbrăţişat ca profesie chimia organică şi care s-au specializat pe diferite probleme, mărturisesc că după o cunoaştere practic exhaustivă a domeniului îngust respectiv, constată cu admiraţie că reflectarea acestora în carte, chiar dacă este sumar făcută, uneori în cîteva cuvinte, redă întotdeauna esenţialul, la nivel modern. Nivelul s-a păstrat permanent actual, pentru că la fiecare ediţie din cele opt succesive de pînă acum, cartea a fost mereu întinerită; ultimele două ediţii prin grija doamnei acad. prof. Ecaterina Ciorănescu - Neniţescu, soţia şi colaboratoarea apropiată a Profesorului.

Iată ce scria în 1965 profesorul Neniţescu despre reînoirea cărţii: ". . . Autorul a încercat să împrospăteze întreaga carte, scriind din nou anumite capitole, revăzînd pe celelalte, pagină cu pagină, eliminînd scoriile trecutului, acordînd stilul cu acela al literaturii originale moderne" [31].

Tratatul de Chimie Generală destinat în prima sa formă studenţilor Universităţii, cărora le-a predat acest curs în anii 1928-1935 a căpătat, graţie unor reeditări succesive, o răspîndire la fel de generală. La dispariţia fulgerătoare a Profesorului, creionul a rămas pe o pagină din manuscrisul unei noi ediţii la care lucra...

Dragostea şi sentimentul responsabilităţii faţă de tînăra generaţie l-au făcut pe Profesor să scrie în perioada '65-66 cărţi de chimie pentru liceu. Savantul şi profesorul universitar nu se sfia să se adreseze celor care făceau primii paşi pe calea chimiei. A făcut-o cu convingerea că realizează ceva important pentru ţară şi pentru tineretul ei: "O fac pentru ei, pentru acest tineret român plin de entuziasm şi de talent, ca să poată să ocupe şi el pe firmamentul chimiei universale locuri de cinste pe care le merită".

Am reuşit oare în rîndurile de mai sus să schiţez un răspuns la întrebarea : de unde vine preţuirea perenă a profesorului Costin Neniţescu?

Aş mai putea adăuga numeroase mărturii asupra felului cum era văzut de contemporanii săi, cum îl va păstra definitiv istoria. O aleg doar pe cea făcută de W. E. Doering, unul din marii chimişti ai lumii, profesor la Universitatea Harvard: "Mă simt inspirat şi îmbogaţit în viaţa mea proprie venind în contact personal cu acest om chiar şi numai pentru cîteva zile. Este într-adevăr un om foarte bogat acela care se poate uita îndărăt asupra unei vieţi pline de contribuţii bogate şi durabile şi asupra unei familii de discipoli pregătită să extindă tradiţia în viitorul fără limite".

Iată deci că într-adevăr profesorul Costin Neniţescu a durat în cursul vieţii sale ceva mai trainic decît bronzul monumentelor. Pentru că a durat o şcoală, în care va rămîne mereu viu spiritul său.

Bibliografie

1. BOGZA, G., Contemporanul, Bucureşti, 31 iulie, 1970.
2. FISCHER, H. şi NENIŢESCU, C. D., Liebigs Ann. Chem., **439**, 1924, p. 175, **443**, 1925, p. 113.
3. NENIŢESCU, C. D., Chem. Ber., **58**, 1925, p. 1063.
4. HUEBNER, C. F., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 5887; GOWAN, J. E. şi WHEELER, T. S., Name Index of Organic React, Longmans, Londra, 1960.
5. CIORĂNESCU-NENIŢESCU, E., Academica, Bucureşti, nr. 5, 6, 1991.
6. BUCUŢĂ, E., Pietre de vad, Bucureşti, III, 1943.
7. AVRAM, M., Viaţa Studenţească, Bucureşti, 5 aprilie, 1978.
8. AVRAM, M., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971, p. 957.
9. NENIŢESCU, C. D. şi CANTUNIARI, I., Ber. dtsch. Chem. Ges., **66**, 1933, p. 1100.
10. NENIŢESCU, C. D. şi IONESCU, C. N., Liebigs Ann. Chem. **491**, 1931, p. 189.

11. NENIŢESCU, C. D., Intermolecular Hydride Transfer Reactions Involving Carbonium Ions, în: Carbonium Ions, G. Olah and P. v. R. Schleyer Ed. J. Wiley, New-York, 1970.
12. NENIŢESCU, C. D. şi CIORĂNESCU, E., Ber. dtsch. Chem. Ges., **69**, 1936, p. 1820.
13. NENIŢESCU, C. D. şi GAVĂT, I., Liebigs Ann. Chem., **519**, 1935, p. 260.
14. NENIŢESCU, C. D., IOAN, V. şi TEODORESCU, L., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 583 şi lucrările precedente din această serie.
15. NENIŢESCU, C. D., NECŞOIU, I., GLATZ, A. şi ZALMAN, M., Chem. Ber., **92**, 1959, p. 10.
16. BALABAN, A. T., Şi NENIŢESCU, C. D., Liebigs Ann. Chem., **625**, 1959, p. 74.
17. GHENCIULESCU, A., NECŞOIU, I. şi NENIŢESCU, C. D., Rev. Roumaine Chim., **14**, 1969, p. 1553 (şi lucrările precedente din această serie).
18. BALABAN, A. T. şi NENIŢESCU, C. D., Friedel-Crafts and Related Reactions, Ed. G. A. Olah, Interscience, II, 1964, p. 979.
19. CIORĂNESCU, E., BANCIU, M., ELIAN, M., BUCUR, A. şi NENIŢESCU, C. D., Liebigs Ann. Chim., **739**, 1970, p. 121 (şi lucrările precedente din această serie).
20. OLAH, G. A. şi SCHLEYER, P. V., Carbonium Ions, Wiley Interscience, New-York, III, 1972.
21. AVRAM, M., MARICA, E. şi NENIŢESCU, C. D., Chem. Ber., **92**, 1959, p. 1088; AVRAM, M., FRITZ, H. P., KELLER, H., MATEESCU, G. D., McOMIE, J. F. W. SHEPARD, N. şi NENIŢESCU, C. D., Tetrahedron Letters, **24**, 1963, p. 1611.
22. AVRAM, M., DINU, D. şi NENIŢESCU, C. D., Chem. and Ind., 1959, p. 257.
23. NENIŢESCU, C. D., AVRAM, M. şi DINU, D., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 2541.; AVRAM, M., DINULESCU, I. G., DINU, D. şi NENIŢESCU, C. D., Chem. and Ind., 1962, p. 533.
24. AVRAM, M., MATEESCU, G., DINULESCU, I. G., JUVARA, A. şi NENIŢESCU, C. D., Rev. Roumaine Chim., **13**, 1968, p. 1075.
25. AVRAM, M., AVRAM, E., MATEESCU, G., DINULESCU, I. G., CHIRALEU, F. şi NENIŢESCU, C. D., Chem. Ber., **102**, 1969, p. 3996.
26. NENIŢESCU, C. D., AVRAM, M., DINULESCU, I. G. şi MATEESCU, G, Angew, Chem., **75**, 1963, p. 88.
27. NENIŢESCU, C. D., AVRAM, M., POGANY, I., MATEESCU, G., FĂRCAŞIU, M., Studii Cercetări Chim., **11**, 1963, p. 7.
28. VEDEJS, E. şi WU, E. S. C., J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 4706; WICKERSHAM, T. W., LI, J. P. şi WARAWA, E. J., Synthesis, 1975, p. 399.
29. GRIFFIN, G. W. şi VEBER, D. F., Chem. and Ind., 1961, p. 29.
30. HUISGEN, R., Bayerische Akademie der Wissenschaften, Jahrbuch, 1971.
31. NENIŢESCU, C. D., Chimie Organică, Ed. VIII, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980, p. VI.

COSTIN D. NENIŢESCU

Sur les possibilités du développement d'une industrie chimique synthétique en Roumanie, basée sur les matieres premieres du pays*

Les profonds changements intervenus après la guerre dans l'économie de l'Europe soulèvent tout naturellement des problèmes relatifs au développement de l'industrie chimique en Roumanie. Dans ce qui suit, nous nous proposons d'étudier les conditions de ce développement en nous limitant aux industries qui soumettent les matières premières à des transfor mations et à des ennoblissements avancés et qui méritent à cause de cela leur nom d'industries synthétiques. Par leur nature, les produits de ces industries relèvent plutôt de la chimie organique et les principales catégories sont les suivantes: les matières colorantes, les médicaments, les matières plastiques et un certain nombre de produits chimiques divers parmi lesqueles nous compterons tout d'abord les dissolvants et les produits auxiliaires nécessaires à d'autres industries.

Dans le cadre de cette étude n'entrent donc pas les industries de raffinage des produits d'origine extractive, tel le pétrole ou agricole - le sucre, les graisses végétales, la cellulose du bois, etc. Outre ces industries qui n'ont recours qu'à une transformation réduite - plutôt de nature physique - des matières, une autre industrie est arrivée à un certain développement en Roumanie à l'époque d'avant la guerre. Il s'agit de celle dénommée habituellement la grande industrie chimique: soude, chlore, acide sulfurique, ammoniaque, acide nitrique, carbure de calcium et différents sels minéraux. Une limite est tout naturellement imposée au développement de cette industrie par la carence des industries organiques synthétiques qui sont les plus grandes consommatrices des produits de la grande industrie chimique minérale.

En Roumanie, l'industrie organique synthétique est presque inexistante si l'on fait abstraction de certains timides essais de fabrication d'éther, de chloroforme et de dissolvants pour les vernis. La principale cause de cette situation réside sans doute dans l'écrasante concurrence des produits de belle qualité importés, car parfaitement organisée l'importation avait la possibilité d'étouffer dans l'oeuf toute initiative dans ce sens. Au cours des dernières années d'avant la guerre, on n'a remarqué que de rares tentatives de transformation de certains demi-produits importés, dans le but évident d'éluder les droits douaniers élevés qui pesaient sur les matières correspondantes finies et livrables au commerce. Parmi ces tentatives nous devons mentionner la fabrication de certaines matières colorantes et celle d'objets moulés qui utilisaient des poudres de bakélite importées. Dans ces deux cas on partait de matières premières presque finies et qui ne subissaient en Roumanie que des transformation insignifiantes.

Le fait que l'on n'eut à enregistrer aucun essai de fabrication de produits synthétiques organiques en partant de matières premières plus simples a encore une autre cause, d'ordre plutôt spécial: le manque de matières premières organiques. Cela paraît avoir freiné bien des initiatives au cours de la période de pseudo- autarchie qui a précédé la guerre et au cours de laquelle on aurait pu entrevoir un certin rendement financier dans la fabrication des produits synthétiques. L'industrie synthétique organique s'est développée en Occident en se basant sur les sous - produits des cokeries, qui sont à leur tour des produits annexes de l'industrie sidérurgique. Etant donné qu'en Roumanie cette industrie est fort réduite, le développement d'une industrie chimique a parru impossible. Et en effet, il est impossible de copier fidèlement en Roumanie l'industrie chimique de type occidental. Mais il s'agit de savoir si les matières premières de ce pays permettent d'entrevoir la possibilité de créer une

*) Lucrarea a apărut în Buletinul Institutului de Cercetări Tehnologice, Bucuresti, 1947

industrie chimique synthétique viable. A cette question, nous croyons pouvoir répondre par un oui catégorique. Le problème qui se pose à la jeune industrie roumaine n'est pas de reproduire les différentes étapes du développement de l'industrie chimique des autres pays mais de trouver des voies d'adaptation à la situation qui existe en Roumanie. C'est dans cet esprit, qui est celui de l'accentuation du spécifique roumain, que nous allons passer en revue les principales matières premières qui sont à notre disposition en Roumanie pour la création d'une industrie synthétique.

Il est certainement fort difficile de toucher dans une étude du genre de celle-ci tous les côtés d'un problème aussi vaste que la création de toute une industrie synthétique organique. Cette industrie diffère d'ailleurs d'autres industries - comme par exemple de l'industrie métallurgique - également par la variété presque infinie de ses produits. Une industrie des matières colorantes, par exemple, qui se proposerait de satisfaire presque complètement les besoins du pays, devrait produire un grand nombre de produits, adaptés aux différents besoins. Une semblable diversité de produits sur laquelle il n'est plus nécessaire d'insister, caractérise également l'industrie des médicaments synthétiques. Il est évident qu'une industrie qui comprendrait tout le complexe de produits chimiques synthétiques nécessaires à un pays, ne pourrait être créée qu'à la longue. Un plan qui envisagerait la réalisation à bref délai d'une industrie de ce genre aurait peu de chances de réussite. L'interdependence de différentes branches de fabrication est tellement grande que le développement ne pourrait se produire que par des transformations successives. La formation du personnel technique nécessaire demanderait aussi du temps et des conditions économiques et sociales favorables. Mais, il n'est pas moins vrai que, parmi tous les facteurs qui régentent la création et le développement d'une industrie synthétique, c'est la matière première qui joue le rôle décisif; c'est pourquoi ce facteur mérite toute notre attention.

Au grand nombre de produits qui doivent constituer le but d'une industrie organique synthétique ne correspond qu'un petit nombre de matières premières nécessaires à d'autres industries, même chimiques. Nous verrons plus loin qu'un examen sommaire montre que les matières premières essentielles nécessaires à une industrie synthétique qui pourrait couvrir de nombreux besoins du pays et fournir même une importante cote à l'exportation, se trouvent ou pourraient être fabriqués dans le pays. Nous allons débuter par deux matières premières, spécifiquement roumaines, le méthane et le pétrole, qui manquent dans les pays industriels occidentaux et qui, croyons-nous, sont destinées à imprimer à l'industrie roumaine un caractère particulier, par rapport aux industries similaires d'autres pays.

1. Le méthane

La production minimum de méthane a été de 143 millions de mètres cubes en 1932 et le maximum 462 millions de m^3 en 1944. Depuis le début, en 1913, de l'exploitation du méthane de Transylvanie on en a extrait 7052 millions m^3 en tout.Les réserves totales pour une surface de 375 Km^2, sont évaluées à 550 milliards de m^3, mais ces réserves sont probablement plus grandes si l'on tient également compte des régions nouvelles probablement riches en méthane, du Nord de la Transylvanie. Si la production actuelle de méthane doublait, elle ne représenterait que 0,2%, environ, des réserves.

Aujourd'hui, le méthane est employé sur une échelle bien réduite par rapport aux réserves disponibles et presque exclusivement comme combustible. En tant que matière première, le méthane n'est utilisé aujourd'hui en Roumanie que pour la fabrication du noir fumée et de l'aldéhyde formique, abstraction faite de l'industrie de l'ammoniaque dont il sera question plus loin. Ces deux fabrications ont été entreprises par la "Societatea Națională de gaz metan" (Société nationnale du gaz méthane), ou plus brièvement Sonametan. Dans ce qui suit nous allons fournir quelques données concrètes au sujet des installations existantes, sans omettre de parler des projets qui nous ont été décrits par Monsieur Mircea Constantinescu, l'ingénieur de cette société, auquel nous adressons nos vifs remerciements pour ses précieuses informations.

a) Le noir de fumée. Actuellement fonctionnent quatre usines de noir de fumée, dont trois utilisent l'ancien procédé des canaux, avec un rendement de 12 à 13 gr. de noir par mètre cube de gaz. La quatrième-une station d'essais-travaille d'après le procédé, plus nouveau, de la dissociation, avec un rendement de 105 à 115 grammes par mètre cube.

La capacité maximum de production de ces quatre installations est de 1430 tonnes par an. Il y a actuellement en projet une nouvelle fabrique de noir de fumée, qui utiliserait le procédé de dissociation, d'une production de 720 tonnes par an. Cette nouvelle usine doit remplacer l'installation expérimentale actuelle, située dans un endroit défavorable. Cette nouvelle con- struction porterait la production à environ 1900 tonnes par an. La construction de cette fabrique s'impose encore par la nécessité d'utiliser d'une manière rationnelle le gaz à basse pression provenant de différents chantiers, qui serait perdu autrement.

b) L'aldéhyde formique. On fabrique habituellement ce produit en partant de l'alcool méthylique. L'usine installée à Copșa Mică en 1941, est l'une des rares fabriques qui obtiennent l'aldéhyde formique par l'oxydation directe du méthane.

Cette fabrique avait été prévue pour une production journalière de 900 kg. de CH_2O à 100%, mais, étant donné que seulement quatre des six fours projetés sont intallés, la production effective n'est

que de 600 kg par jour, ce qui correspond à environ 1750 kg d'aldéhyde formique à 32% par jour, ou à 1300 kg à 40%. En comptant 300 jours de travail par an, la production de formaldéhyde à 32% s'élève à 500 tonnes par an, ou à 400 tonnes à 40%.

La Sonametan se propose d'installer aussi les deux autres fours, ce qui augmenterait la production d'évaporation sous pression réduite, par la production de paraformaldéhyde à raison de 330 kg. par jour. La paraformaldéhyde a l'avantage d'être un produit solide, qui peut être emballé et transporté plus facilement; cela permettrait le stockage et l'exportation.

La plus grande production réalisée depuis la construction de l'usine a été réalisée en 1945 (233 tonnes de produit à 32%).

c)Acides formique et oxalique. Étroitement lié à l'agrandissement en vue de la construction d'une fabrique d'acide formique et d'acide oxalique qui utiliserait les résidus gazeux de l'installation qui produit du noir de fumée.

Un four de dissociation, prévu pour une production de 300 kg de noir de fumée par jour, produit par 24 heures 5000 m^3 de gaz ayant la composition suivante:

CO_2	2,7%
CO	10,8%
H_2	24,4%
CH_4	0,7%
N_2	61,4%
	100,0%

Pour une production de 1200 kg. de noir de fumée par jour (360 tonnes par an, soit la moitié de celle en projet), il résulterait 20.000 m^3 de gaz par jour, contenant 2160 m^3 d'oxyde de carbon.

L'usine d'acides formique et oxalique projetée aurait une capacité journalière de 5000 kg. de formiate de sodium, qui apparaît comme produit secondaire au cours de la fabrication. Pour cette production il faudrait 1700 m^3 de CO par 24 heures. L'installation produisant le noir de fumée couvrirait donc largement les besoins d'oxyde de carbone.

L'usine d'acides formique et oxalique de la Sonametan a été commandée en 1939. Les bâtiments ont été construits mais l'appareillage n'a pas été livré. Le procédé adopté est le procédé classique. Outre l'oxyde de carbone, il ne faut comme matières premières que de l'acide sulfurique et de la chaux, et pour remplacer les pertes inévitables de sulfate de sodium; on a encore besoin de petites quantités de soude calcinée.

Nous avons déjà dit que, l'installation aurait une production de 5000 kg. de formiate de sodium par jour. Elle est prévue pour travailler sans arrêt pendant trois mois, aves un mois d'arrêt des réparations, soit donc 270 jours de travail par an. La production serait donc de 1350 tonnes par an, ce qui correspond à 900 tonnes d'acide formique à 75% par an, ou à environ 1000 tonnes d'acide oxalique à 99%. La production annuelle pourrait être, par exemple de 380 tonnes d'acide formique et 600 tonnes d'acide oxalique, par an.

d) Toujours à cause de l'excédant d'oxyde de carbone qui résulte de l'industrie du noir de fumée, on doit envisager aussi une fabrication de méthanol par la réaction catalytique bien connue:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

D'ailleurs, même à défaut de cet excédant d'oxyde de carbone, la fabrication d'un gaz à l'eau à partir du méthane dissocié catalytiquement à environ 1000 selon la réaction

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

est depuis longtemps au point sur une grande échelle industrielle et elle a été également appliquée en Roumanie pour la production de l'ammoniaque. De l'alcool méthylique on passe ensuite facilement à l'aldéhyde formique par le procédé catalytique classique, au cuivre.

A première vue, ce procédé paraît plus économique que celui de l'oxydation directe du méthane, qui ne fournit de l'aldéhyde formique qu'avec un rendement extrêmement faible. Si cependant ce procédé a été adopté en Roumanie, cela tient à ce que le procédé catalytique exige un appreillage bien plus compliqué, qui comporte de hautes pressions et par conséquent, une mise de fonds initiale, bien plus grande.

Une économie de méthane n'a pas semblé nécessaire au moment de la construction de l'usine. Aujourd'hui le problème ne se pose pas encore, mais il pourrait devenir actuel, à un stade plus avancé de l'industrie, lorsque des quantités beaucoup plus grandes d'alcool méthylique, ou de formaldéhyde, que celles fabriqués ou en projet actuellement, seraient demandées.

Il sera donc nécessaire de prendre en considération des procédés de fabrication plus perfectionnés, même s'ils comportent des méthodes un peu plus compliquées, dès que l'augmentation de la consommation du méthane posera le problème de la rationalisation de ce produit naturel.

e) Acétylène. En énumérant les produits qui peuvent être obteunus à partir du méthane, nous n'avons par suivi l'ordre de leur importance, mais nous avons été plutôt guidés par les réalisations industrielles menées à bonne fin jusqu'à ce jour. Mais un produit bien plus important parmi ceux qui peuvent être obtenus du méthane dans l'état actuel de nos connnaissances au sujet des possibilités de réalisation industrielle est l'acétylène, matière première d'un nombre presque indéfini de produits chimiques des plus préciex.

Il existe de nombreux brevets qui ont pour objet la transformation du méthane en acétylène. On trouve décrits, dans la littérature chimique,des procédés par chauffage dans l'arc électrique, des procédés qui utilisent des effluves électriques et des procédés combinés. Il ne nous est pas possible de passer en revue ces brevets dans la présente étude et cela ne présenterait pas un intérêt bien grand. Des informations relatives à l'application effective, sur une échelle industrielle, de l'un quelconque de ces brevets serait bien plus intéressante. Nous n'avons trouvé aucune indication, à ce point de vue, dans la documentation dont nous avons disposé jusqu'au début de la guerre et le procédé ne paraît pas avoir été encore appliqué actuellement. Mais, nous trovons une précieuse information au sujet de la fabrication d'acétylène à partir du méthane dans le rapport sur l'industrie allemande publié par l'armée américaine après l'occupation de l'Allemagne[1]). Le méthane utilisé dans cette installation située à Huls, provenait d'un gaz naturel dégagé par une sonde, d'un résidu gazeux provenant de l'hydrogénation du carbone et de gaz de fours à coke purifié par le procédé de Linde. Le procédé employé était celui à l'arc électrique, la consommation de courant étant de 10 KW/h pour un kg d'acétylène pur obtenue. Cette consommation paraît un peu plus grande qu'il est nécessaire pour produire un kilogramme d'acétylène à partir de la quantité correspondante de carbure de calcium(3-4 KW/h pour un kg de carbure produisant 300 litres d'acétylène de d=1,17 dans des conditions normales). L'économie du procédé semble résider dans le fait que l'on n'a plus besoin de certaines matières premières - la chaux, le charbon et les électrodes - et qu'il économise les frais de transport de ces produits solides, ce qui présentait certains avantages en temps de guerre.

Bien plus intéressant est un procédé thermique dont la réalisation avait été envisagée par la Sonametan à la veille de la guerre et pour l'utilisation duquel cette société avait reçu une option d'une maison allemande.

D'après ce procédé, le méthane est chauffé à 1400° sous une pression inférieure à la pression atmosphérique et qui n'est pas indiquée. On obtient alors un mélange d'acétylène et d'hydrogène. Le four est chauffé au gaz et on peut utiliser soit le méthane, soit l'hydrogène qui reste après la séparation de l'acétylène du mélange gazeux qui résulte de la réaction, si cet hydrogène n'est pas utilisé d'une manière plus rationnelle.

En partant d'un méthane à 97%, on obtient un gaz qui a la position suivante :

	Avant la séparation de l'acétylène :	Après la séparation de l'acétylène :
CO_2	0,4%	-
C_2H_2	11,3%	-
CH_4	5,1%	5,8%
H_2	79,1%,	89,6%
N_2	4,1%	4,6%

Si on utilise pour le chauffage des fours le résidu gazeux qui reste après la séparation de l'acétylène, la moitié seulement de ce résidu gazeux est employée. Ce résidu gazeux est particulièrement intéressant par sa haute teneur en hydrogène, par l'absence d'autres composés, tels les oxydes du carbone et par son très faible pourcentage de soufre. On diminue considérablement le prix de revient de l'acétylène fabriqué, en trouvant une utilisation pour cet hydrogène.

La réaction a lieu, ainsi que nous l'avons déjà dit, sous pression réduite, obtenue par des turbo-ventilateurs. La séparation de l'acétylène, obtenue par dissolution, sous pression, dans l'eau, nécessite la compression des gaz dans les appareils de lavage. Ces deux opérations consomment la majeure partie de la force nécessitée par ce procédé.

On obtient de l'acétylène à 99% par conséquent plus pur que celui du carbure de calcium. Les calculs détaillés qui ont été faits montrent que l'acétylène obtenu à partir du méthane naturel coûte 6,7 fois moins que celui fabriqué a partir du carbure, dans l'hypothèse d'une utilisation totale et rationnelle de l'hydrogène résiduel, et 5,2 fois moins dans le cas de son emploi comme combustible dans la proportion de 1/2 mentionnée ci-dessus (calculs faits avec les prix roumains de Janvier 1946). Dans les deux cas, l'avantage du nouveau procédé est donc écrasant.

L'unité de production la plus avantageuse serait de 6000 m^3 par jour, ou de 1.800.000s m^3 par an, d'après Monsieur Constantinescu.

En tenant compte du fait que la Roumanie consomme 4000 tonnes de carbure de calcium (4088 tonnes en 1937, 4364 tonnes en 1938), cela représente 1.000.000 de m^3 d'acétylène utilisés pour la soudure, par an (on peut même admettre 1.120.000 m^3, en tablant sur un rendement de 280 litres d'acétylène par kilogramme de carbure de calcium. Nous devons d'ailleurs faire remarquer que la consommation de carbure serait bien plus grande si son prix n'était pas aussi élevé. C'est pourquoi l'étude faite par la Sonametan conclut que la production de l'instalation envisagée - 1.800.000 m^3 d'acetylène du méthane, par an- pourrait être en grande partie absorbée pour la soudure, et la quantité supplémentaire pourrait servir à la fabrication de produits chimiques.

A notre avis, il est problable que seule une faible partie de cet acétylène pourrait être utilisé pour la soudure. D'abord, à cause de l'obligation de se procurer une énorme quantité de bouteilles d'acier garnies d'une masse poreuse minérale et d'acétone.

1) Développments in the German Chemical Industry, Chemical and Engineering News, t. 23, septembre 1945

Mais, même s'il était possible de se procurer ces bouteilles, il est douteux que leur transport -aller et retour- soit économique pour de grandes distances. Il est donc probable que l'acétylène fabriqué avec du méthane ne pourrait être utilisé que dans un certain rayon autour du lieu de production (Copşa-Mică) et que sur les grandes distances-probablement même pour la région industrielle de Ploieşti - Bucarest - la carbure ne pourrait pas être complétement éliminée, du moins pendant un assez grand nombre d'années, jusqu'au retour des transports à la normale et à l'agrandissement du parc de bouteilles. C'est pourquoi nous croyons qu'au début, on doit tabler plutôt sur l'utilisation de cet acétylène comme matière première pour l'industrie chimique pour la soudure.

f) Transformation de l'acétylène en d'autres produits chimiques. En même temps que la fabrication d'un acétylène bien meilleur marché que celui obtenu par le procédé habituel, se pose le problème de son utilisation pour la fabrication de produits finis et directement vendables. Nous allons passer sommairement en revue quelques-uns de ces produits, tout en essayant de ne pas nous laisser entraîner par les possibilités presque illimités qui surgissent à chaque pas, mais de rester sur le terrain des réalités industrielles. De nombreux dérivés de l'acétylène représentent le degré le plus parfait possible de l'ennoblissement de la matière première. Mais, lorsque cette matière première est presque gratuite-c'est le cas du méthane roumain comparé au méthane de cokerie ou d'hydrogénation obtenue dans les pays étrangers-la fabrication de ces produits supérieurs vaut certainement d'être tentée, le rendement financier de l'affaire nous paraissant assuré sans conditions.

Nous mentionnerons d'abord les polymères vinyliques, à savoir le polychlorure de vinyle et le polyacétate de vinyle, ainsi que les copolymères respectifs, du type des produits connus nous les dénominations commerciales de mipolame, vinylite, etc. Le chlorure de vinyle s'obtient, avec un catalyseur à base de mercure ou de zinc,d'après la réaction suivante:

$$C_2H_2 + HCl \longrightarrow C_2H_3Cl.$$

La proportion est de 25 parties d'acétylène pour 36,5 d'acide chlorhydrique, ou de 41,6%d'acétylène pour 58,4% d'acide chlorhydrique.La proportion d'acide chlorhydrique est donc plus grande que celle d'acétylène, de sorte que l'approvisionnement en acide chlorhydrique joue un rôle important dans cette fabrication.

L'acétate de vinyle s'obtient de la même manière, l'acide acétique remplaçant l'acide chlorhydrique. Le polyacétate de vinyle est employé sur une échelle plus réduite pour la fabrication des vernis.

La proportion d'acétate de vinyle ajoutée au chlorure de vinyle pour l'obtention du copolymère est de 12-20%. Le mipolame obtenu est une masse thermoplastique et flexible, utilisée surtout pour l'isolation des cables électriques. Mais, il est également employé comme masse moulée ainsi que pour bien d'autres buts, car il s'agit de l'un de plus précieux remplaçants du caoutchouc obtenus par la voie synthétique. Le prix de revient d'un mipolame obtenu avec de l'acétylène tiré du méthane sera sans doute plus faible que celui du produit étranger fabriqué en partant du carbure de calcium ou du méthane isolé du gaz des fours à coke; il est donc probable que ce produit pourrait affronter la concurrence étrangère et devenir un article d'exportation.

Le diacétate d'éthylidène est un produit secondaire de la fabrication de l'acétate de vinyle, formé par l'union de deux molécules d'acide acétique et d'une molécule d'acétylène. Mais le procédé peut être réglé aussi de manière à ce qu'il ne se forme que du diacétate d'éthylidène. Ce produit sert de matière première pour la fabrication - d'après un procédé moderne - de l'anhydride acétique, dans laquelle il se transforme par pyrolyse à basse température. L'anhydride acétique est une matière première fort importante pour la fabrication des acétates de cellulose et de certains médicaments de grande consommation, telle l'aspirine. L'anhydride acétique serait aussi un article exportable.

L'aldéhyde acétique est obtenue, d'après un procédé classique, par la combinaison de l'acétylène avec l'eau, en présence du sulfate mercurique. L'aldéhyde acétique est une matière première pour la fabrication de nombreux produits, fort importants, de l'industrie organique synthétique. Oxydée par l'air, en présence de petites quantités de sels de manganèse, elle se transforme en acide acétique, produit à multiples usages, mais qui est nécessaire, même à l'intérieur de l'usine, pour la fabrication de l'acétate de vinyle mentionné ci-dessus.

Par réduction catalytique en présence de nickel, l'aldéhyde acétique se transforme en alcool éthylique. L'hydrogène résiduel provenant de la fabrication de l'acétylène pourrait servir pour cette hydrogénation.

La condensation de deux molécules d'aldéhyde acétique en présence de traces d'alcalis, donne naissance à l'aldéhyde crotonique, qui contient quatre atomes de carbone. Celle-ci pourrait servir à la fabrication de matières premières plastiques;cependant son hydrogénation catalytique est particulièrement intéressante car elle conduit à l'alcool butylique normal, produit fort recherché et employé pour la fabrication des vernis, soit comme tel, soit sous forme d'acétate de butyle obtenu par éthérification au moyen de l'acide acétique.

Par catalyse en présence de petites quantités l'alcoolate d'aluminium, l'aldéhyde acétique est transformée en acétate d'éthyle, un autre dissolvant pour vernis et une matière première pour la fabrication de médicamentes et de matières colorantes.

Enfin, par polymérisation avec des traces d'acide chlorhydrique, l'aldéhyde acétique est transformée en méta-aldéhyde, produit employé comme combustibile sous le nom de méta.

Le caoutchouc synthétique. L'aldéhyde acétique a été employée pour la fabrication du butadiène, qui est transformé à son tour, par polymérisation, en caoutchouc synthétique Buna. Le procédé n'est plus indiqué aujourd'hui car on a trouvé des procédés beaucoup plus simples pour la fabrication directe du butadiène à partir du butane ou du butylène, produits que l'industrie pétrolifère livre en grande quantité.

Le caoutchouc synthétique de type néoprène ou sowprène s'obtient cependant d'une manière relativement aisée à partir de l'acétylène. Cette fabrication a certains points communs avec celle du chlorure de vinyle, surtout qu'elle nécessite aussi de l'acide chlorhydrique gazeux. La solution du problème de l'acide chlorhydrique gazeux nécessaire à la fabrication du chlorure de vinyle sera un pas en avant, important fait dans la voie de la fabrication d'un cauotchouc synthétique de type néoprène.

La fabrication du cauotchouc néoprène comporte trois phases: 1) la polymérisation de l'acétylène en vinyle-acétylène, réaction qui se produit en présence de sels cuivreux; 2) l'addition d'acide chlorhydrique au vinyle-acétylène pour l'obtention du chloroprène et 3) la polymérisation du chloroprène en caoutchouc synthétique.

Ce procédé a été également essayé en Roumanie sur une échelle semi-industrielle et avec de bons résultats, les principales diffcultés ayant été surmontées.

La fabrication du caoutchouc synthétique - quel qu'en soit le procédé - doit tenir compte de la concurrence du caotchouc naturel, dont en tout cas le prix sera inférieur à celui de n'importe quel caoutchouc synthétique, même obtenu à partir d'un acétylène très bon marché. Cependant la fabrication, en quantitées limités, d'un caoutchouc de type néoprène peut présenter un réel intérêt à cause des qualités exceptionnelles de ce produit, plus spécialement à cause de sa très grande résistance aux agents chimiques (par exemple à l'ozone) et de sa résistance aux huiles minérales qui attaquent facilement le caoutchouc naturel. C'est pourquoi le caoutchouc de type néoprène sera préféré, même si son prix est plus élevé, pour la fabrication de tubes, de garnitures et d'autres articles techniques dont on exige des qualités de résistance spéciales. La fabrication du chlorure de vinyle mise au point, il est probable que celle d'un caoutchouc synthétique de type néoprène s'imposera d'elle même.

Avec l'acéthylène on fabrique aussi certains dissolvants de grande consommation dont le plus important est le trichlorétylène. Ce produit s'obtient par fixation de chlore sur l'acétylène et l'élimination par chaux d'une molécule d'acide chlorhydrique.

Enfin, nous devons mentionner la possibilité de transformer l'acétylène en benzène par polymérisation à chaud. Ce procédé classique a été beaucoup étudié ces derniers temps, à en croire le grand nombre de brevets demandés, mais il ne paraît par avoir été appliqué sur une grande échelle, pour des motifs financiers, le carbure de calcium étant trop cher par rapport au prix normal du benzène. Mais cela pourrait changer si l'on obtient de l'acétylène à bas prix et en grande quatité, à partir du méthane. Nous reviendrons plus loin sur cette question.

La fabrication directe des hydrocarbures aromatiques à partir du méthane et par pyrolyse ne paraît pas devoir être appliquée sur une grande échelle à cause de la température élevée nécessaire.

De ce court exposé - au cours duquel nous n'avons énuméré que quelques-uns des produits organiques fabriqués par l'industrie des autres pays sur une grande échelle - on se rend compte de l'extrême importance que présente la fabrication de l'acétylène, à partir du méthane. Nous croyons qu'il serait prématuré de discuter plus en détail la fabrications des dérivés de l'acétylène, mais il est évident que ces fabrications se développeront d'elles-mêmes dès que l'on disposera d'une source d'acétylène à bon marché.

Ainsi que nous l'avons montré ci-dessus, la fabrication de l'acétylène produit un résidu gazeux contenant environ 90% d'hydrogène, produit fort précieux auquel on doit trouver un emploi industriel. D'après les études faites par Sonametan, cette société entrevoit un fort intéressant couplage de la fabrication d'acétylène avec une production d'engrais et de fonte obtenue d'après un procédé tout à fait nouveau, basé sur le gaz méthane.

Il s'agit du procédé Stürzelberg,qui a été acquis par une société roumaine, la société Sonafer. Comme matière première pour ce procédé on se sert des pyrites dont le grillage produit l'oxyde de fer nécessaire à la fabrication de la fonte, ainsi que de l'anhydride sulfureux; celui-ci serait transformé en acide sulfurique. D'autre part, l'hydrogène résiduel,produit par la fabrique d'acétylene,servirait de matière première pour une fabrication d'ammoniaque qui,combiné à l'acide sulfurique ci-dessus, produirait du sulfate d'ammonium, engrais précieux.

Pour la production d'acétylène, de 1.800.000 m^3 par an, discutée ci-dessus, on obtiendrait 15.300.000 m^3 d'un gaz résiduel à environ 90% d'hydrogène qui, transformé en ammoniaque, en produirait environ 7000 tonnes par an. Pour la neutralisation de cette quantité il faudrait environ 20.000 tonnes d'acide sulfurique par an, qui nécessiteraient le grillage de 20.000 tonnes de pyrites (à 40% de soufre et à 40% de fer). On obtiendrait donc 27.000 tonnes de sulfate d'ammonium par an,outre 8000 tonnes de fonte (la production de fonte envisagée est de 24.000 tonnes par an). Le sulfate d'ammonium pourrait être absorbé par l'agriculture ou exporté.

Ce projet d'une triple fabrication comporte de nombreux points discutables. Même si la synchronisation des trois fabriques, dont les dimensions seraient fort grandes, réussisait, on doit se demander si l'instalation en Roumanie d'une nouvelle fabrique d'ammoniaque serait opportune. A Ucea, dans le département de Făgăraş, est en construction une usine d'ammoniaque (de la

capacité de laquelle nous parlons plus loin) dont les travaux sont très avancés et dans laquelle l'Etat a investi des sommes considérables. L'utilisation de l'hydrogène résiduel dans cette usine, ou dans les autres, n'est pas possibles car ce produit n'est pas transportable. Mais, du projet de la Sonametan on doit retenir le fait que le procédé pour la fabrication de la fonte avec du gaz méthame est lié à une production considérable d'acide sulfurique. Il est fort probable que la production actuelle d'acide sufurique ne suffirait pas au moment ou l'industrie organique synthétique prendrait un plus grand essor, de sorte qu'une nouvelle source serait la bienvenue. L'excédent d'acide sulfurique pourrait être transformé en sulfate d'ammonium soit en ayant recours aux actuelles fabriques d'ammoniaque, soit à l'ammoniaque de l'usine d'Ucea.

Mais, on peut également envisager une autre utilisation rationelle de ce produit rare qu'est le gaz résiduel riche en hydrogène, provenant de la fabrication de l'acétylène à partir du méthane. Nous songeons à l'utilisation de cet hydrogène pour la production de soufre par la réduction de l'anhydride sulfureux obtenu par le grillage des pyrites du procédé Sonafer. De cette manière, la fabrication de l'acide sulfurique ne serait plus nécessairement liée aux deux autres fabrications.

La réduction de l'anhydride sulfureux par l'hydrogène a lieu suivant la réaction :

$$SO_2+2H_2 \longrightarrow S+2H_2O$$

Cette réaction peut être conduite de manière à éviter en grande partie une production d'hygrogène sulfuré ($SO_2 + 3H_2 \longrightarrow SH_2 + 2H_2O$).

Les petites quantités d'hydrogène sulfuré formé peuvent être facilement et quantitativement transformée en soufre, par le procédé classique du four de Claus, avec un mélange d'air et d'anhydride sulfureux ou d'air seulement:

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O$$

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2S + 2H_2O$$

La réduction de l'anhydride sulfureux par l'hydrogène est très aisée et elle a lieu à une température inferiéure à 500° dans des appareils extrêmement simples qui pourraient être construits dans le pays. Le seul motif qui a empêché ce procédé d'être employé en temps normal sur une plus grande échelle est l'impossibilité d'obtenir un hydrogène suffisamment bon marché pour supporter la concurrence du prix, reduit, du souffre sur le marché mondial. Les différentes variants du procédé,qui remplacement l'hygrogène par du gaz à l'eau, n'ont cependant pas donné de résultats car, à cause de l'oxyde de carbone il se forme également de l'oxysulfure de carbone, COS, produit extrêmement stable dont on n'a pas encore pu récupérer le soufre d'une manière satisfaisante. Du fait que l'on disposerait d'un hydrogène presque pur sous la forme d'un déchet provenant d'une autre fabrication, le procédé d'obtentation de soufre à partir de l'anhydride sulfureux pourrait devenir extrêmement intéressant.

Des 20.000 tonnes de pyrite à 40% de soufre,envisagées ci-dessus, résulteraient environ 16.000 tonnes d'anhydride sulfureux par an, ayant un volume d'environ 5.600.000 de m^3. Pour la réduction de cette quantité d'anhydride sulfureux il faudrait 11.200.000 m^3 d'hydrogène pur, soit une quantité sensiblement égale à celle de l'hydrogène contenu dans les 15.000.000 m^3 de gaz résiduels (ceux- ci contiendraient exactement 13.700.000 m^3 d'hydrogène). Il en résulterait une production annuelle de 8000 tonnes de soufre pur, production bien plus intéressante que celle d'acide sulfurique.

Bien que certaines données nécessaires pour un calcul financier exact manquent encore à l'heure actuelle, nous croyons qu'une étude expérimentale semi-industrielle serait intéressante pour la détermination du rendement de ce procédé.

f) L'ammoniaque et l'urée. Nous ne pouvons pas terminer cette énumération des produits synthétiques obtenus à partir du méthane sans mentionner aussi la fabrication de l'ammoniaque, fabrication dans laquelle le méthane est utilisé autant comme matière première, en fournissant l'hydrogène nécessaire, que comme combustible.

Il y a actuellement en Roumanie une fabrique d'ammoniaque qui appartient à la société Nitrogen (à Tîrnăveni, département de Tîrnava Mică) et qui a une capacité de trois tonnes par jour, et une autre à Făgăraș (Société Nitramonia), d'une production de huit tonnes par jour. Cette dernière usine pourrait porter sa production à douze tonnes par jour par l'installation d'un troisième compresseur, les autres appareils étant déjà prévus pour cette nouvelle production. A Ucea, dans le département de Făgăraș, se trouve en construction une troisième usine - propriété de l'Etat - d'une capacité de dix-sept tonnes d'ammoniaque par jour.Pour la mise en marche de cette fabrique, on manque encore de certaines installations essentielles, dont le compresseur à ammoniaque et les turbines de l'usine électrique.

A Făgăraș fonctionne une installation pour la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique et une installation semblable, qui n'est pas encore terminée, à Ucea. Cette production a de l'importance pour l'industrie synthétique organique, dans laquelle l'acide nitrique joue un rôle important comme agent de nitration.

Le principal engrais azoté est un mélange intime de chaux et de nitrate d'ammonium - qui contient 20,5% d'azote -connu sous le nom de Nitro-calc ou de Kalkammonsalpêtre. La discussion de ce produit sort du cadre de la présente étude.

L'urée est un autre dérivé simple de l'ammoniaque. Elle est utilisée comme engrais et pour la fabrication de masses plastiques. En tant qu'engrais, l'urée ne

compte pas parmi les plus importants car son prix est un peu plus élevé que celui d'autres produits azotés, comme par exemple le nitro-calc. C'est pourquoi l'urée n'est pas employée pour tous les types de terres et pour toutes les plantes, mais plus particulièrement pour les légumes, le tabac, les fleurs et les plantes de jardin ou de serre. Il est donc évident que ce ne serait pas un produit de grande consommation comme l'autre engrais azoté mentionné ci-dessus. En échange, comme matière première pour la fabrication de résines synthétiques elle présente par rapport aux phénols le grand avantage d'être bon marché. Bien que les masses plastiques obtenues avec de l'urée (aminoplastes) soient d'une qualité un peu inférieure à celles obtenues avec des phénols (phenoplastes), la fabrication de masses plastiques à partir de l'urée jouera un rôle important à côté des phenoplastes. Nous avons donc raison de songer à une fabrication d'urée d'autant plus que celle-ci ne présente pas des difficultées techniques et qu'elle apparaît comme une annexe naturelle des fabriques d'ammoniaque.

Pour commencer, on pourrait prévoir une capacité de six mille kilogrammes par 24 heures. L'urée est fabriquée avec de l'ammoniaque et de l'anhydride carbonique. Ce dernier est un déchet des fabriques d'ammoniaque, perdu à l'heure actuelle. Ces deux gaz sont combinés dans un autoclave, sous une pression de cent atmosphères. Linstallation pèse environ trente tonnes et exige une force de 25 CV, quinze tonnes de vapeur par jour et environ quatre-vingts mètres cubes d'eau pour le refroidissement.

Pour la production des six tonnes d'urée par jour, il faut 3,4 tonnes d'ammoniaque, quantité qui est probablement disponible même aujourd'hui et qui, en tout cas, ne gréverait pas la balance de l'ammoniaque au moment où l'usine d'Ucea fonctionera également.

2. Le Pétrole

A de faibles exceptions près, le petrole a été et est exploité en Roumanie grâce au capital étranger. C'est pourquoi on n'a pas toujours tenu compte des intérêts économiques généraux du pays et on n'a pas poursuivi l'industrialisation maximum de la matière première.

La transformation du pétrole brut extrait se résume à une distillation fractionnée et certaines raffineries "crackent" aussi le mazout, produisant une série de carburants et d'huiles de graissage. Si nous examinons la manière dont était faite en 1939 cette transformation, nous constatons que les raffineries ne disposaient pas d'installations des plus modernes. Plus spécialement, les installations qui produisaient des essences de craking retardaient de quelques années. La fabrication des huiles de graissage était encore plus arriérée. Il n'existe dans le pays qu'une seule petite installation pour la fabrication des huiles supérieures pour moteurs à combustion interne, à partir de mazout paraffineux raffiné avec des dissolvants sélectifs et cette installation a beaucoup souffert pendant la guerre.

Aujourd'hui la situation est pire. Les anciennes installations sont en grande partie usées ou détruites par la guerre et à cause des progrés réalisés pendant les années de guerre, l'industrie pétrolifère roumaine retarde encore d'avantage par rapport à l'industrie étrangère. A cela vient s'ajouter la diminution de la production de pétrole brut, provoquée par l'épuisement des gisements connus.

Un redressement ne serait possible - en admettant que la production reste basse - que par des méthodes de travail aussi rationnelles que possible et plus modernes et en poursuivant une augmentation du rendement financier par l'ennoblissement, aussi poussé que possible des produits du pétrole. Une première catégorie d'améliorations comporte, entre autres, la modernisation de l'équipement des raffineries par l'adoption de nouveaux proceédés, tels le crackage catalytique et le raffinage des huiles avec des dissolvants sélectifs; une seconde catégorie d'améliorations est basée sur l'utilisation de certains produits du pétrole comme matière première pour l'industrie organique synthétique. Nous allons examiner sommairement ces dernières possibilités.

a) Hydrocarbures aromatiques légers, benzène et toluène du pétrole. La raffinerie "Véga", qui appartient à la société "Concordia" de Ploieşti, possède une installation pour la séparation des hydrocarbures aromatiques légers qui existent dans l'essence. On les extrait par de l'anhydride sulfureux liquide, d'après un procédé Edeleanu modifié. Cette installation , construite dans le pays (à l'exception des compresseurs à ammoniaque et à anhydride sulfureux), a produit au cours de la guerre de grandes quantités de toluène et dans les derniers temps du benzène.Le xylène, produit secondaire de la fabrication du toluène, est utilisé comme dissolvant. C'est le premier et unique cas lorsqu'une industrie pétrolifère indigène met à la disposition de l'industrie chimique synthétique une matière première, mais l'une de la plus grande importance, le benzène. Ce produit ainsi que le toluène sont très purs et ils sont comparables à ceux habituellement extraits des goudrons de houille ou les dépassent même.

L'installation de la raffinerie "Vega" peut produire environ 600 tonnes de toluène par an, ou environ 300 tonnes de benzène en partant du pétrole brut, paraffineux, de la société "Concordia". Etant donné que le rendement de toluène (de pureté 96-97%) est d'environ 0,4% et celui de benzène (pureté 97 - 98%) de 0,2% du pétrole brut, on pourrait produire environ 12.000 tonnes de toluène par an et environ 6000 tonnes de benzène si l'on soumettait à l'extration des hydrocarbures aromatiques, tout le pétrole paraffineux produit (en prenant comme base de calcul la production de pétrole brut des six prèmiers mois de 1946). Il est vrai que l'envoi de certaines fractions d'essence dans une seule raffinerie qui extrairait ces deux hydrocarbures aromatiques ne serait

pas possible. Mais si deux autres grandes raffineries construisaient des installation semblable à celle de la raffinerie "Vega", la production actuelle de benzène et de toluène pourrait être au moins triplée.

b) Utilisation des oléfines des gaz de cracking. Des industries très florissantes, basées sur l'utilisation des oléfines légères des gaz de cracking,se sont dévelloppées aux Etates-Unis au cours des dix années qui ont précédé la guerre. Ces industries produisent des matières pour la fabrication de différents produits chimiques organiques aliphatiques.

Les gaz de cracking contiennent de l'éthylène, du propylène, du butylène normal et de l'isobutylène. Ceux-ci peuvent être séparés entre eux et des hydrocarbures saturés qui les accompagnent, par distillation dans des installations spéciales travaillant sous des pressions pouvant atteindre 50 atmosphères. On obtient ainsi les quatre oléfines mentionnées ci-dessus, d'une pureté pouvant atteindre 98%. Certaines fabrications n'exigent pas l'oléfine pure, mais il suffit de séparer un mélange d'oléfine contenant la paraffine correspondante, par exemple propane et propylène.

De l'éthylène pur, obtenu comme indiqué ci-dessus, on peut obtenir les composés suivants: du chlorure d'éthyle, par l'addition d'acide chlorhydrique gazeux. Ce produit sert dans l'industrie chimique pour la fabrication du tetraéthyle de plomb et comme anesthésique en médecine.

L'oxyde d'éthylène s'obtient à partir de l'éthylène soit par oxydation avec de l'air, en présence de catalyseurs qui contiennent de l'argent, soit par addition d'acide hypochloreux (chlore et eau) qui conduit à l'éthylène-chlorhydrine et élimination de l'acide chlorhydrique par la chaux. L'oxyde d'éthylène est utilisé sur une grande échelle comme insecticide (habitation, navires, véhicules terrestres) et comme matière première pour d'autre produits chimiques, comme par exemple le glycol (par réaction avec l'eau), les éthers du glycol, de type celosolv, qui sont d'excellents dissolvants de la nitrocellulose (par combinaison avec des alcools), la triéthanolamine (par combinaison avec l'ammoniaque), le dichlorétylène (par la combinaison de l'éthylène et du chlore) qui est un excellent dissolvant.

Le propylène (ou les gaz qui ne contiennent que du propylène et du propane) sert pour la préparation de l'alcool isopropylique. On obtient facilement cet alcool en faisant absorber le propylène par l'acide sulfurique et hydrolisant par l'eau l'éther obtenu. Ce procéde a été essayé avec succès, sur une échelle semi-industrielle, par la raffinerie Véga, avant le bombardement. L'alcool isopropylique est employé comme dissolvant et comme matière première pour la fabrication de l'acétone (par oxydation catalytique).

En Amérique, le propylène est utilisé pour une synthèse technique de la glycérine, au cours de laquelle n'interviennent que le chlore et le carbonate de sodium.

Les butylènes fournissent des alcools butyliques, de la même manière que les propylènes des alcools propyliques. Ces alcools sont également des dissolvants précieux.

Parmi les oléfines à quatre atomes de carbone, provenant des gaz de cracking, l'un des plus importants est l'isobutylène. Ce produit constitue avec l'isobutane la matière première du procédé d'alkylation, la plus moderne des méthodes pour l'obtention d'une essence d'aviation à indice d'octane 100. Dans l'industrie chimique, l'isobutylène est la matière première de la fabrication de l'opanol, un polymère de cet hydrocarbure, par polymérisation à basse température et en présence de traces de chlorure d'aluminium. Selon que cette polymérisation est plus ou moins avancée, on obtient deux types d'opanol: l'un est un liquide visquex qui ajouté en petite quantité aux huiles de graissage en améliore beaucoup la qualité, l'autre est une matière plastique, de fort belle qualité qui peut remplacer dans de nombreuses occurences le caoutchouc.

En ce qui concerne les quantités de matières disponibles, la situation est la suivante: en Roumanie, il existe en ce moment sept installations de cracking; Astra Română (deux installations), Româno-Americană, Creditul Minier, Petrol - Block, Concordia et Steaua Română. Chacune de ces installations traite environ cinq cents tonnes de mazout par jour et travaille environ 250 jours par an. La quantité totale de mazout oeuvrée est donc d'environ 900.000 tonnes par an.

Cette quantité produit 72.000 tonnes de gaz de cracking par an, le rendement étant de 8%. Ces gaz contiennent environ 3% d'éthylène - 2100 tonnes par an et environ 9% de propylène, soit 6500 tonnes par an. Ily a donc suffisamment de matières premières. Il ne restrait plus qu'à étudier l'éventualité d'une mise en oeuvre des gaz de deux ou de plusieurs raffineries dans une même installation.

c) Parmi les hydrocarbures saturés utilisés en U.S.A. par l'industrie chimique, nous ne mentionnerons que le pentane normal. Cet hydrocarbure est tout simplement isolé par distillation de l'éther de pétrole. La chloruration du pentane produit un mélange de pentanes monochlorés qui fournissent par hydrolyse des alcools amyliques utilisés comme dissolvants, soit tels quels soit sous forme d'acétates obtenus par combinaison avec l'acide acétique.

d) Nous devons enfin signaler l'utilisation de la paraffine extraite du pétrole comme matière première pour la fabrication des acides gras par oxydation catalytique avec de l'air. Ce procédé est appliqué industriellement en Roumanie et il fait l'objet d'une étude détaillée de l'Institut national de Recherches Technologiques de Roumanie (Institutul Național de Cercetări Tehnologice). Ce Bulletin publiera des études à ce sujet.

Il résulte de ce court exposé - qui ne s'est occupé que des possibilités immédiates - que le pétrole peut fournir à l'industrie chimique une série de matières premières fort utiles, dont le benzène et le toluène sont actuellement les plus importants. Nous devons citer ensuite l'oxyde d'éthylène et ses dérivés, puis les

dissolvants à caractère alcoolique. Mais ce domaine exige d'importants investissements de capitaux et l'aide technique de spécialistes étrangers.

3. Les sous-produits des cokeries

L'industrie chimique de synthèse s'est développée en Angleterre, en France, en Allemagne et ensuite en U. S. A. grâce aux sous-produits des cokeries, qui poursuivent en premier lieu la production du coke métallurgique. Les principaux sous-produits des cokeries, utilisés par l'industrie chimique, sont: le benzène, le toluène, la naphtaline et l'anthrancène. Les deux premiers sont obtenus surtout du gaz des fours à coke, par lavage; les deux derniers sont isolés du goudron par distillation et autres opérations.

Comme chiffre d'affaires, les sous-produits des cokeries utilisables dans l'industrie chimique sont d'une importance secondaire pour l'industrie sidérurgique dont dépendent les cokeries. C'est pourquoi ces sous-produits sont négligés, surtout dans les petites cokeries. C'est également le caz de celle qui existe actuellement en Roumanie et qui appartient à la Société Reşiţa. Les immobilisations de capitaux exigées par les installations de lavage des gaz et du traitement des goudrons ne paient que lorsqu'il s'agit de grosses productions. A l'étranger on travaille souvent dans la même installation des sous-produits provenent de plusieurs cokeries. On voit de ce qui précède que l'industrie chimique synthétique basée sur le charbon est limitée dans ses matières premières par les besoins de la sidérurgie, c'est-à-dire par la capacité des cokeries. C'est pourquoi pendant la guerre l'Amérique a cherché à s'affranchir des cokeries, et elle y a réussi en ce qui concerne le toluène, grâce au procédé dit Hydroforming qui est basé sur le traitement de certaines fractions de pétrole.

a) Essayons de déterminer le rôle que pourrait jouer la cokerie de Reşiţa pour une éventuelle production de matières premières destinées à l'industrie chimique.

La cokerie de la société Reşiţa est prévue pour traiter trois cents tonnes de charbon par jour. Les gaz, qui contiennent la majeure partie du benzène, ne sont pas lavés, actuellement, à Reşiţa; mais on recueille le goudron, dont la distillation fournit une petite quantité d'huile légère qui contient du toluène et du xylène. La distillation fournit encore de la naphtaline, mais la quantité produite ne nous est pas connue.

En admettant que cette cokerie distillerait des charbons de Lupeni, qu'elle construirait les installation nécessaires pour récupérer les sous-produits et qu'elle obtiendrait ainsi les mêmes rendements qui sont excomptés pour la cokerie en cours de montage à Lupeni, l'usine de Reşiţa pourrait produire les quantités suivantes de matières premières pour l'industrie chimique (calculées pour le tiers de la capacité envisagée pour la future cokerie de Lupeni):

benzène de débenzolage.....770 t/an
toluène.....130 t/an
huile légère.....45 t/an
huiles phénoliques.....200 t/an
naphtaline essorée.....650 t/an

On voit donc que la quantité de benzène serait environ deux fois et demie plus grande que l'actuelle production maximum de benzène de pétrole de la raffinerie Véga. Cette quantité n'est donc nullement négligeable.

Mais la naphtaline, que l'on ne peut pas obtenir du pétrole, présente un intérêt particulier et la cokerie de Reşiţa est aujourd'hui la seule source qui existe en Roumanie.

Il est difficile d'apprécier si les dépenses nécessaires pour l'obtention de ces produits payeraient encore au moment où l'ouverture des frontières permettrait aux produits étrangers la libre concurrence sur le marché roumain. Mais il n'est pas moins vrai que depuis des dizaines d'années ces produits sont perdus pour l'économie roumaine et qu'ils auraient été fort utiles au cours des années d'isolement traversées par le pays. Il est indubitable que le manque de benzène et de naphtaline a été le principal obstacle pour la création d'une industrie synthétique roumaine.

b) La société Petroşani a fait le projet de construire à Lupeni une cokerie de dimensions un peu plus grandes, encore que petite par rapport aux installations occidentales similaires. L'outillage de cette cokerie a été commandé à une grande société allemande et les travaux préliminaires exigés pas sa construction ont été effectués depuis longtemps. Il est probable que l'usine sera achevée dès que les rellations avec l'étranger seront redevenues normales. C'est pourquoi nous croyons qu'il ne serait pas inutile de nous occuper aujourd'hui des détails relatifs à cette cokerie, détails qui nous ont été aimablement fournis par Monsieur I. Blum, conseiller technique de la société Petroşani.

Les installations ont été prévues pour une production d'environ 266.000 tonnes de coke par an. On devait traiter un mélange de :328.000 tonnes de charbons lavés de Lupeni, de 0-10 mm, à 8% de cendres et 10% d'humidité, et de 72.000 tonnes de semi-coke à 11- 16% de matières volatiles, 10-12% de cendres et 4-5% d'humidité, en tout 400.000 tonnes par an.

Cette quantité produirait par an:

215.000 tonnes de coke sidérurgique, de 40 mm
27.000 tonnes de coke d'autres usages, de 10-14 mm
24.000 tonnes de fines de coke
en tout: 266.000 tonnes de coke par an,

représentant une récupération de 66,5%.

Le taitement du gaz brut fournirait:

a) par le procédé Thylox, eviron 325.000 mètres cubes de gaz par jour, contenant 22 gr/m^3 d'hydrogène sulfuré. En récupérant 90% du soufre, on obtiendrait

4,5 à 4,7 tonnes de soufre à 99,5% par du soufre, on obtiendrait 4,5 à 4,7 tonnes de soufre à 99,5% par jour.

b) 14 à 15 m^3 par jour, soit 5300 à 5500 m d'eaux ammoniacales, à 20-22% d'ammoniaque, par an.

c) L'installation de récupération du benzène du gaz réduirait la proportion de benzène, en lavant ce gaz avec des huiles lourdes, de 40 gr/m^3 à 2,5 gr. Cela, ainsi que sa récupération des eaux de lavage, fournirait environ 10,5 à 11 tonnes de benzène brut par jour, c'est-à-dire 4000 tonnes par an. Celles-ci produiraient par fractionnement:

benzène (à 1% de tolène, maxim.)	env. 2200	tonnes
toluène	400	"
xilène	200	"
solvent- naphta	160 - 170	"
résidus contenant de la naphtaline	1000	"

d) Le traitement du goudron prévoit la distillation d'environ 44 à 45 tonnes par jour, soit d'environ 16.000 tonnes de goudron brut par an (évaluées pour une quantité de 400.000 tonnes de charbons cokéfiés annuellement). Distillé, de goudron fournirait:

huiles légères	env.130	tonnes
huiles phénolique (h.moyennes)	> 585	"
naphtaline essorrée	> 1920	"
huile de débenzolage	> 1085	"
huile anthracénique	> 835	"
huile anthracénique II	> 3085	"
brai	> 8725	"

Ce sont encore de fort précieux produits de départ pour une industrie organique synthétique par les matières premières - benzène, toluène, naphtaline et phénols - qu'ils livreraient.

4. Les produits de la distillation du bois

La distillation du bois conduit aux produits suivants, tous intéresants pour l'industrie chimique. Nous nous contenterons de les énumérer succintement:

Outre son emploi alimentaire, l'acide acétique sert à la fabrication des produits suivants : acétates (de sodium, d'aluminium, de cuivre et d'ammonium), chlorure d'acétyle, anhydride acétique, éthers-sels (acétate d'éthyle, de butyle et d'amyle), acétone, ainsi que d'autres composés utilisés en petite quantité par l'industrie des colorants ou des médicaments.

L'alcool méthylique est employé comme dissolvant,comme matière première pour certains colorants (sous forme de diméthylaniline); il est aussi employé comme combustible liquide, dans certains pays.Il sert à la fabrication de l'aldéhyde formique, par oxydation avec l'air, en présence de cuivre.

L'acétone produite par la distillation du bois s'obtient difficilement pure. On peut cependant en obtenir de la pure par la décomposition à chaud de l'acétate de chaux brut, isolé comme produit intermédiaire dans la fabrication de l'acide acétique provenant de la distillation du bois. On fabrique aussi à partir de l'acide acétique, par un procédé catalytique.

L'acétone est un dissolvant fort employé pour le celluloide et les vernis nitro-cellulosiques. Elle sert aussi de matière première pour la fabrication du chloroforme et du diacétonalcool (liquide pour les freins). Etant donné que dans les produits industriels la consommation dépasse la production obtenue par la distillation du bois, on en fabrique aussi par fermentation ou par un procédé catalytique qui a recours à l'acétylène. On l'a également obtenue récemment par un procédé catalytique, de l'alcool isopropylique tiré du pétrole.

Le goudron est distillé pour la préparation de la créosote qui sert pour l'imprégnation du bois. La créosote fournit le gaïacol, qui est utilisé en petite quantité par l'industrie pharmaceutique et pour la fabrication de la vaniline.

Enfin, le charbon de bois est une importante matière première pour la fabrication du carbure de calcium et du sulfure de carbone, sans parler de ses usages métallurgiques.

5. Les possibilités de réalisation

Après cet examen sommaire des sources de matières premierès, existantes ou potentielles, nous allons nous occuper des possibilités de développement d'une industrie chimique synthétique en Roumanie. Il est certainement fort difficile et peut-être même présomptueux de discuter dans un cadre aussi réduit la création d'un complexe d'industries tellement variées.Il n'est donc nullement question de quelque chose qui ressemblerait à une "planification". Par défaut de connaissances practiques et spéciales nous sommes fatalement réduits à des considérations d'ordre générale. La prudence s'impose donc d'autant plus que dans ce domaine l'imagination se laisse facilement entraîner par le désir des réalisations impossibles.

Ainsi que nous l'avons montré, nous distinguons quatre compartiments dans l'industrie organique synthétique , à savoir :

1. Matières colorantes organiques
2. Masses plastiques
3. Produits pharmaceutiques synthétiques
4. Dissolvants et différents produits chimiques

L'industrie des matières colorantes diffère des autres industries par le grand nombre de produits divers qu'elle doit fabriquer. Rien que pour les textiles il faut des matières colorantes pour le coton et d'autres pour la laine (sans parler de matières colorantes pour la soie à l'acétate, qui est moins répandue). Pour chaque catégorie, il faut de nombreuses couleurs différentes. Il faut ensuite des matières colorantes pour chaque nuance, différentes par leur résistance. Il n'est pas possible, par example, de ne fabriquer que les colorants les plus résistants, tels ceux

d'indanthrène, car ceux-ci sont trop chers pour être employés pour la plupart des textiles bon marché. D'autre part, on ne peut pas renoncer définitivement aux matières colorantes de qualité supérieure -qui résistent à la lumière, au chlore, etc.- car ces matières sont indispensables à certains usages. Il faut enfin des matières colorantes pour l'impression des tissus et des colorants pour d'autres matériaux que les textiles. Nous ne mentionnerons que le papier, l'encre pour l'impressions en couleurs, l'industrie alimentaire (charcuterie, patisserie) et l'industrie du pétrole (essences spéciales) qui consomment d'assez fortes quantités de matières colorantes.

Il est vrai que toutes ces matières colorantes sont fabriquées avec les mêmes matières premières et que certains demi-produits— nitrobenzène,aniline,bétanaphtol, etc.— sont même communs à de nombreuses matières colorantes. Mais, en général, la fabrication de chaque matière colorante a son procédé de fabrication spécial et elle exige, au moins dans l'une des phases de sa prroduction,un outillage qui diffère de ceux des autres. Il en résulte de grandes immobilisations de capitaux pour des bâtiments et des appareils, ainsi qu'une organisation compliquée de la fabrication. Ces mêmes problèmes se posent également dans l'industrie pharmaceutique.

Il faut ensuite un personnel technique-ingénieurs chimistes et ouvriers qualifiés-nombreux et très bien instruit.Les réactions chimiques utilisées dans ces industries sont bien plus délicates que celles, par exemple, de l'industrie chimique minérale, et elles demandent de la part du personnel technique une adresse tout à fait particulière. La proportion entre ingénieurs et ouvriers est beaucoup plus grande que dans d'autres industries. Un personnel dressé, de ce genre, manque absolument à l'heure actuelle.

La Roumanie ne possède pas non plus des spécialistes capables de faire les projets des installations exigées par les différents procédés et de les exécuter, de sorte qu'une industrie de ce genre genre ne pourrait être créée qu'avec le concours de certaines maisons étrangères. On doit se demander s'il existe à l'étranger des maisons disposées ou intéressées à installer dans d'autres pays des fabriques de produits chimiques finis.Il est vrai que de grandes industries se sont installées en Roumanie avec le concours technique étranger. Mais, ces industries avaient surtout un caractère d'industries extractives ou d'industries de transformation de matières premières uniques qui n'existent que dans ce pays. A titre d'exemple , nous mentionnerons l'industrie du pétrole,réalisée par des spécialistes étrangers. C'est justement là que l'on constate que le concours de ces spécialistes s'est borné à la construction des installations de prémière nécessité, ne permettant d'obtenir que des produits de qualité médiocre, mais aucun pas n'a été fait dans la voie d'un ennoblissement plus poussé des produits: on ne fabrique, par exemple, aucun huile de graissage de qualité supérieure. On a également obtenu dans le passé le concours technique étranger pour la fabrication des explosifs. Il est cependant certain qu'on n'aurait pas trouvé une aide tout aussi bienveillante pour, par exemple la création d'une industrie de matières colorantes. Il reste à voir si dans les circonstances actuelles on obtiendrait le concours de l'étranger pour la fabrication des matières colorantes ou des médicaments. Mais l'absence de ce concours ne constituerait pas, à notre avis, une sérieuse entrave. Il suffit de songer à un pays comme l'Italie qui s'est créé en peu de temps une industrie chimique florissante et qui par-dessus le marché ne dispose pas des matières premières dont dispose la Roumanie. La création à Bucarest, dans un délai assez court, d'une industrie métallurgique relativement petite mais qui promet (la société Malaxa) est également de nature à encourager l'initiative dans le domaine chimique. L'absence d'un personnel spécialisé n'est pas non plus un obstacle réel, si nous tenons par exemple compte du fait que l'industrie du pétrole s'est créée un personnel technique de tout grade, qui satisfait aux demandes les plus prétentieuses.

L'institut national de Recherches Technologiques de Roumanie, ainsi que les Universités et les Écoles Polytechniques roumaines sont appelés à jouer un grand rôle dans ce développement.

a) Les matières colorantes organiques. Cependant il faudrait se rendre avant tout compte de la consommation roumaine de matières colorantes, au cours de la période qui a précédé la guerre. La source d'informations qui pourrait fournir les données les plus exactes-la statistique douanière de l'importation-est malheureusement fort incomplète. Les articles du tarif douanier ne spécifient pas la nature des produits, ou leur attribuent des dénominations fantaisistes qui se réfèrent plutôt aux emballages qu'aux produits. On ne peut retenir de cette statistique que le chiffre total des importations, qui se sont élevées au cours des années qui ont précédé la guerre à environ mille tonnes par an, aves un maximum de 1500 tonnes en 1937.

On parvient à un chiffre sembable en partant des quantités globales de fibres produites ou travaillées dans le pays en temps normal, chiffres qui sont mieux connus. Ces quantites peuvent être évaluées à :

coton :	35.000.000 kg dont 15.000.000 kg teints
laine :	30.000.000 kg dont 15.000.000 kg teints
soie naturelle : et artificielle	3.000.000 kg dont 2.000.000 kg teints
lin et chanvre :	20.000.000 kg dont 1.000.000 kg teints
diverses autres fibres :	2.000.000 kg dont 1.000.000 kg teints

En tenant compte du fait que pour teindre les quantités ci-dessus il faut, si l'on teint :

le coton avec 3% de colorant	300.000 kg
la laine avec 4%	600.000 kg
la soie avec 2% de colorant	40.000 kg
le lin et le chanvre avec 3% de colorant	30.000 kg
divers avec 3% de colorant	30.000 kg
	1.000.000 kg

Nous trouvons ainsi une consommation totale de matières clorantes de mille tonnes par an, chiffre qui concorde assez bien avec celui déduit de l'importation; ce dernier chiffre comprend toutefois des colorants pour d'autres usages. Nous remercions Monsieur J. Ionescu-Muscel, professeur à l'École supérieure des textiles, pour les informations qu'il a bien voulu nous fournir à ce sujet.

Nous extrayons du rapport d'une commission d'études les chiffres suivants qui indiquent la consommation annuelle de matières colorants avant la guerre, telle quelle a été évaluée par les représentants qualifiés de l'industrie textile :

colorants de chrome	100.000 kg
> acides	45.000 kg
> pour tissus mi-laine mi-coton	82.000 kg
colorants pour soie à l'acétate	2.200 kg
> diazoïques	3.600 kg
> directs	250.000 kg
> de cuve	150.000 kg
> au soufre	200.000 kg
noir au soufre indigène	200.000 kg

Ces chiffres ne comprennent pas les matières colorantes pour l'usage domestique. Selon l'avis des spécialistes, la consommation de ce secteur pourrait atteindre un important pourcentage de la quantité ci-dessus consommée par l'industrie.

Pour un grand nombre de matières colorantes il ne faut comme matières premières que du benzène et de la naphtaline, et dans une mesure beaucoup plus réduite, du toluène. Pour les colorants d'indanthrène il faut aussi de l'anthracène. Pour la fabrication des colorants d'indanthrène on emploie encore de l'alcool méthylique, de l'aldéhyde formique et de l'acide acétique.

Les matières premières d'origine minérale, nécessaires à l'industries des colorants, sont dans l'ordre de leur importance: la soude caustique, l'acide sulfurique, le chlore, l'acide nitrique, l'ammoniaque, le soufre, le sulfure de sodium et le carbonate de sodium.

Cette liste n'est pas complète et elle ne peut bien entendu pas l'être aussi longtemps que nous ne préciserons pas ce qu'il faut fabriquer, mais elle comprend les matières premières fondamentales. Son examen nous montre qu'à l'exception du soufre, le pays produit toutes ces matières premières.

Il est difficile d'évaluer les quantités de matières premières nécesaires et nous ne pouvons que rester dans un cadre tout à fait général. Nous basant sur la quantité de mille tonnes de matières colorantes consommées annullement, on peut affirmer que l'actuelle production de 300 tonnes de benzène par an (Raffinerie "Véga") ne serait pas suffisante pour la fabrication éventuelle de cette quantité; d'autant plus qu'il en faudrait une grande quantité pour l'industrie pharmaceutique et pour celle des matières plastiques. Il serait donc nécessaire d'augmenter d'environ trois à quatre fois la production de benzène. Ce problème serait résolu en grande partie si le benzène du gaz de la cokerie de Reşiţa était récuperé (en admettant que cette cokerie travaillât en plein) ou si les deux autres raffineries de pétrole qui existent dans le pays produisaient également du benzène. Mais toute la quantité de benzène nécessaire ne sera couverte qu'au moment de la mise en marche de la cokérie de Lupeni, laquelle nous délivrera également de nos soucis actuels relatifs à l'approvisionnement en naphtaline.

Si le développement de l'industrie chimique prenait un essor qui ferait augmenter brusquement la consommation de benzène et que la construction de la cokerie de Lupeni tarderait encore, cette importante matière première pourrait être fabriquée à partir de l'acétylène par des procédés connus mais qui n'ont pas encore été appliqués à cause de la grande différence actuelle de prix entre le carbure de calcium et l'acétylène. Cela met, de nouveau, en évidence la grande importance, pour la Roumanie, d'une production d'acétylène à bon marché à partir du méthane naturel.

En ce qui concerne les matières premières minérales nécessaires à la fabrication des colorants, le nécessaire pourrait être au début par l'actuelle grande industrie chimique minérale. Cette industrie pourrait facilement adapter sa production pour satisfaire les besoins de l'industrie de synthèse, si celle-ci ne préférait pas se rendre petit à petit indépendante en organisant ses propres sources de matières premières minérales.

b) Les masses plastiques. Il y a trois types de matières plastiques - ou résines synthétiques - dont la fabrication pourrait être actuellement envisagée en Roumanie : a) les phénoplastes (bakélite) obtenues avec des phénols ou avec certains crésols et de l'aldéhyde formique; b) les aminioplastes, avec de

l'urée et du formol et c) les résines vinyliques. Les deux premières sont du type qui durcit d'une manière irréversibile à chaud; les résines vinyliques sont du type thermoplastique et elles ont d'autres usages que les deux premières catégories.

C'est l'acétylène qui est à la base des résines vinyliques. En Roumanie, leur fabrication ne payerait pas si l'on partait de l'acétylène du carbure de calcium, mais leur fabrication à partir d'un acétylène obtenu avec du méthane naturel paraît pleine de promesses. Nous en avons déjà parlé et nous avons démontré qu'elle dépendait de la fabrication d'un acétylène à bon marché, qui ne pourrait être obtenu qu'avec du méthane.

Les résines du type bakélite sont des articles de grande consommation. Il existe en Roumanie plusieurs ateliers qui fabriquent des objets moulés avec de la bakélite. La plupart utilisait des poudres à mouler importées directement d'Allemagne. Ces ateliers sont arrêtés actuellement. Si nos renseignements sont exacts, il n'y a que deux maisons qui peuvent fabriquer elles-mêmes la bakélite proprement dite; mais leur fabrication est arrêtée à cause du manque de phénol.

La poudre à mouler est un mélange qui outre la résine proprement-dite contient encore de la farine de bois et de l'hexamétylène - tétramine, produit que l'on obtient facilement avec de l'aldéhyde formique et de l'ammoniaque.

La consommation roumaine de poudres à mouler ne peut pas être évaluée d'après le repértoire des douanes car celui-ci ne contient aucune indication à ce sujet. Pour les années de guerre - jusqu'à 1944- certains spécialistes autorisés en évaluent l'importation à environ 30 à 40 tonnes de résines artifficielles par mois et de 30 à 40 tonnes supplémentaires de poudres à mouler. Ces chiffres ne constituent pas une base réelle de calcul car, à cette époque, l'Allemagne ne pouvait livrer toutes les quantités demandées par la Roumanie. La consommation roumaine est cependant plus grande et l'on pourrait prendre comme point de départ une production journalière de deux tonnes de poudres à mouler (phénoplastes et aminoplastes).

Une installation qui fabriquerait 1600 kilogrammes de bakélite en huit heures exigerait:

phénol	880 kg
aldéhyde formique à 32%,	900 "
hexaméthylène-tétramine	80 "
farine de bois	960 "
couleurs	-
force motrice	480 KW
vapeur	4000 kg
main-d'oeuvre	10 à 13 hommes

Pour la fabrication de la quantité de phénol nécessaire il faudrait environ une tonne de benzène par jour. Cette installation consommerait donc toute la production actuelle de la raffinerie "Véga" si cette production n'était destinée en totalité qu'à la fabrication du phénol, chose impossible. A ce point de vue encore, une augmentation de la production de benzène s'impose.

Les besoins de formol à 32% seraient de 270 tonnes par an et ils pourraient être couverts à la limite actuelle de la production, de sorte que si l'on prévoyait une fabrication de résines d'urée, dans la même proportion, la production actuelle d'aldéhyde formique devrait être augmentée. La farine de bois, importée de Suède, pourrait être produite dans le pays si elle atteignait une consommation d'une tonne par jour.

En ce qui concerne les aminoplastes, nous avons déjà discuté la fabrication de l'urée. La proportion pour la fabrication de cent kilogrammes est :

urée	env. 70 kg
aldéhyde formique à 100%	> 70 kg

On pourrait partir d'une capacité moitié moindre que celle prévue ci-dessus pour la bakélite. Cette capacité pourrait être augmentée si les aminoplastes trouvent un bon accueil sur le marché roumaine car, ainsi que nous l'avons montré ailleurs, l'urée est une matière première d'une fabrication incomparablement plus facile que les phénols.

c) Produits pharmaceutiques synthétiques. La consommation de ces produits est encore plus difficile à établir que celle des matières colorantes et de matières plastiques et la diversité des produits est beaucoup plus grande. Dans ces considérations sommaires nous ne pouvons tenir compte que de quelques produits à caractère chimique aromatique. Les plus importants seraient le phénol, l'acide salicylique et ses dérivés (aspirine, etc.) une sulfamide (par exemple le sulfanil-aminothiazol), la phénacétine, la phénolphtaléine, le salvarsan, l'antipyrine et le pyramidon, l'acide benzoïque et ses dérivés, la saccharine, la vaniline, et éventuellement la novocaïne et l'adrénaline. Nous arrêtons ici cette liste, qui pourrait être prolongée, mais la fabrication de ces produits représenterait un succès dont pourrait être fière une industrie synthétique débutante dans n'importe quel pays.

La plupart de ses produits sont en étroite liaison avec la fabrication des matières colorantes et elles proviennent des mêmes matières premières minérales et organiques et même de certains demi-produits de cette industrie, tels le phénol, l'aniline, la paratoluidine, etc. Il serait donc normal de conjuguer la fabrication de ce genre de produits pharmaceutiques avec celle des matières colorantes, c'est ainsi que l'on procéde partout ailleurs. Nous constatons donc que le problème de la fabrication de certains produits pharmaceutiques, du type de ceux mentionnés ci-dessus, se confond avec celui des matières colorantes; ces problèmes ne pourraient donc être résolus qu'ensemble.

d) Dissolvants et produits chimiques divers. Nous nous sommes déjà occupés incidemment des dissolvants au cours de cet exposé et à l'occasion de la

discussion des matières premières. Nous avons montré que le méthane naturel permettrait la fabrication de certains dissolvants utiles, tels l'acétate d'éthyle et le trichloréthylène. Le pétrole pourrait également fournir toute une série de dérivés halogénés et d'alcools,ainsi que du glycol et ses éthers. Tous ces produits, qui proviennent de produits naturels d'origine extractive, pourraient être obtenus en grande quantité et, si leur fabrication était réalisée d'une manière judicieuse, ils pourraient être obtenus à bas prix, de sorte qu'ils constitueraient un important chapitre de l'exportation roumaine. Leur fabrication mettrait en valeur des richesses naturelles actuellement inexploitées qui outre leur utilisation comme combustible ne servent à rien. Mais pour obtenir ces produits à un prix suffisament réduit - pour supporter, sur les marchés étrangers, la concurence des marchandises obtenues par d'autres voies (par exemple du trichloréthylène obtenu avec du carbure de calcium, ou des alcools superieurs produits par fermentation) - il serait nécessaire que leur fabrication fût conçue en grand et réalisée d'après les méthodes les plus modernes. Là encore le succés dépendra de l'effort d'organisation qui sera fait.

L'existence d'une industrie synthétique organique qui aurait comme but principal la fabrication de matières colorantes et de médicaments, permettrait de fabriquer en Roumanie toute une série d'autres produits, qui n'entrent pas dans ces deux catégories, mais qui soitent fort recherchés sur le marché. Pour de nombreux produits de ce genre on pourrait utiliser certains produits intermédiaires et certaines installations annexes de l'industrie principale. Voici quelques-uns des produits qui pourraient être obtenus: des produits auxiliaires pour la teinture - du type gardinol, igépal, nécal, rongallite, etc. - des produits auxiliaires pour l'industrie du caoutchouc - à savoir certains accélérateurs de la vulcanisation et des produits qui retardent le vieillissement -, des résines spéciales pour vernis - du type glyptol - certains produits chimiques fins, destinés à l'analyse, dont l'absence est fort ressentie en ce moment.

Il serait facile d'établir la liste détaillée de tous ces produits, mais cela serait prématuré.

* * *

Nous venons d'examiner la possibilité de produire des matières premières nécessaires pour la création d'une industrie chimique qui comprendrait des matières colorantes, des matières plastiques, des produits pharmaceutiques, des dissolvants et divers produits chimiques. Le méthane doit être mentionné en premier lieu à cause de sa transformation aisée en acétylène et en d'autre composés, nécessaires pour les fabrications mentionnées. Le pétrole se classe au second rang comme source d'hydrocarbures aromatiques légers et d'oléfines. Nous avons égalment discuté les possibilités qui peuvent résulter de l'utilisation des sous-produits de la cokerie qui existe actuellement dans le pays et de celle qui sera construite et nous sommes arrivés à la conclusion que la Roumanie possède des sources, actuelles ou potentielles, pour toutes les matières premières nécessaires à une industrie chimique organique, de synthèse et que, par conséquent, la condition essentielle pour la création d'une industrie de ce genre est remplie.

MIHAIL FLORESCU

Contribuţia profesorului C. D. Nenițescu la iniţierea şi impulsionarea organizării cercetării ştiinţifice în industria chimică

La sfîrşitul celui de-al doilea război mondial, chimia românească era într-o tragică situaţie, ca de altfel întreaga ţară. Din necesitatea de-a distruge maşina de război a armatei germane şi a aliaţilor săi, aviaţia anglo-americană a bombardat rafinăriile din ţara noastră, care livrau carburanţi şi uleiuri minerale armatei germane. În 1944 producţia de petrol a scăzut la 3,5 mil.t faţă de 8,7 mil. t în 1936. In întreprinderile chimice instalaţiile erau de mică capacitate şi tehnologiile depăşite.

În aceste condiţii chimia românească a renăscut ca "pasărea Phoenix din cenuşă", datorită iniţiativei a numeroşi profesori universitari, care şi-au pus cunoştinţele în slujba redresării economiei româneşti. Printre aceşti eminenţi oameni de ştiinţă, profesorul C. D. Nenițescu a ocupat un loc de frunte.

În 1947 el publică în Buletinul Institutului Naţional de Cercetări Tehnologice din România înfiinţat în 1946, al cărui preşedinte era Profesorul N. Dănăilă, articolul *Sur les possibilitès du developpment d'une industrie chimique synthètique en Roumanie basèe sur les matières premières du pays*, în care tratează pe larg posibilităţile de realizare a industriei chimice organice: "În România, industria organică sintetică este aproape inexistentă. Principala cauză a acestei situaţii rezidă fără îndoială în zdrobitoarea concurenţă a produselor de bună calitate importate, căci perfect organizat importul avea posibilitatea să înăbuşe în ou orice iniţiativă în acest sens." [1]. Existenţa în România a materiilor prime necesare industriei chimice de sinteză organică, gazul metan, petrolul, subprodusele din cocserii, produse din distilarea lemnului, permite realizarea, dintr-un număr redus de materii prime a unei game largi de produse chimice cuprinzînd cum spunea C. D. Nenițescu: "materiile colorante, produsele farmaceutice, solvenţii şi diverse produse chimice". În concluzie, arată că "România posedă resurse actuale sau potenţiale, pentru toate materiile prime necesare unei industrii chimice organice de sinteză şi în consecinţă condiţia esenţială pentru a crea o industrie de acest fel este îndeplinită."[1].

Ing. MIHAIL FLORESCU, membru corespondent al Academiei Române.

În acelaşi an (1947) C. D. Nenițescu propune Ministerului Industriei organizarea cercetării chimice şi astfel ia fiinţă, în cadrul Intreprinderilor din industria chimică de stat - ICS -, "Gruparea de Cercetare Chimică", prima de acest fel realizată în cadrul industriei chimice din ţara noastră, care a funcţionat în laboratoarele de chimie organică din Institutul Politehnic Bucureşti.

Conducătorul Grupării a fost numit C. D. Nenițescu, în calitate de director ştiinţific. În acelaşi timp s-a înfiinţat Intreprinderea de Stat Staţia Experimentală Dudeşti în vederea verificării rezultatelor obţinute în procesele tehnologice realizate în laboratoarele şi instalaţiile experimentale cu caracter industrial. In felul acesta se realiza legătura strînsă dintre cercetarea fundamentală si cea tehnologică.

La 13 iulie 1948 Gruparea de cercetare chimică este reorganizată, prin extindere, în "Intreprinderile pentru Cercetări şi Producţie Semiindustrială "- ICEPS -. "Îmi revine rolul de purtător de cuvînt, scria în 1950 C.D. Nenițescu, al unui mănunchi de cercetători, grupaţi într-o organizaţie, a cărei nume este simbolizat în iniţialele ICEPS (Intreprinderile chimice pentru cercetări şi producţie semiindustrială). ICEPS are misiunea de a netezi drumul dezvoltării unei industrii chimice în ţara noastră" [2]. Este o sarcină de care "ne lovim firește de dificultăţi" determinate de trecerea sintezelor realizate în laborator la fabricarea pe scară mare. Tinînd seama de aceasta ICEPS elaborează studii în patru faze: 1. Studiul de laborator; 2. Proiectarea instalaţiei semi-industriale; 3. Construirea şi experimentarea instalaţiei semiindustriale; 4. Intocmirea proiectului industrial. Aceste faze stabilite de C. D. Nenițescu au fost realizate în deceniile următoare în cercetarea şi proiectarea instalaţiilor chimice. Ele reflectă concepţia în realizarea noului, care pleacă de la cercetarea fundamentală (studiu de laborator) şi trece apoi la cercetarea aplicativă (experimentare în pilot). Este epoca în care altfel nu se pot obţine rezultate. "Orice diletantism, în acest domeniu ar fi condamnabil". Una din primele preocupări ale ICEPS-ului a fost realizarea de

medicamente pe bază de sinteze organice, care nu se produceau în ţara noastră, fiind monopolul marilor concerne chimice. De la înfiinţarea sa ICEPS a luat în studiu 45 de substanţe din clasa medicamentelor de sinteză organică. S-a elaborat şi prima tehnologie pentru fabricarea unui antibiotic cloramfenicolul pe cale fermentativă, realizat în 1948 într-o fabrică de streptomicină, a cărui construcţie a început în 1945 şi mai tîrziu într-o instalaţie industrială la "Terapia - Cluj." În cadrul acestor preocupări s-au realizat şi alte instalaţii industriale şi anume : o valoroasă sulfamidă, sulfatiazolul, după tehnologia elaborată de C.D. Nenițescu şi colaboratorii săi şi care funcţionează şi azi, după 40 de ani de existenţă; instalaţia de nitrofuran, tehnologie care a fost adoptată şi în SUA, Polonia şi alte ţări.

Originalitatea acestei tehnologii era remarcată de C.D.Nenițescu astfel : "Nu există indicaţii de literatură pentru o fabricaţie a nitrofuranului, în afară de unele metode de laborator, complicate şi delicate, ce nu pot fi aplicate în mare ". Magistrul încheie astfel Conferinţa ţinută la Societatea Ştiinţelor Medicale, la 16 februarie 1950 : " Această expunere oglindeşte sincer o situaţie reală. Avem motive serioase de a fi optimişti. Există în ţara noastră premise favorabile pentru fabricarea unora dintre medicamentele organice sintetice de mare consum. Sînt şi dificultăţi obiective, dar ele pot fi învinse prin stăruinţă. Problema trebuie atacată cu toată seriozitatea".[2].

În cadrul întreprinderii "Industria Chimică Făgăraş" (ICF) s-a realizat prima instalaţie industrială de insecticide, HCH, prin procedeul fotochimic pe gheaţă. Aceasta a fost pusă în funcţiune în 1946 şi ulterior s-a construit o instalaţie industrială de capacitate mare la Turda (în perioada de după război şi în anii de secetă 1946/47 recolta de cereale a scăzut dramatic, astfel că devenea foarte necesară producţia de insecticide). In anul 1947 tot la I.C.F. s-a pus în funcţiune prima instalaţie de vulcacite(tetrametiltiuram).

Cererile de produse chimice cresc într-un ritm foarte rapid şi, pentru a face faţă noii situaţii, în aprilie 1950 ICEPS-ul se desparte în Institutul de Cercetări Chimice (ICECHIM), care continuă să lucreze sub conducerea profesorului C.D. Nenițescu în laboratoarele IPB, şi Institutul de Proiectări Chimice - IPROCHIM. În anul 1954 Ministerul Industriei Chimice a construit laboratoarele Institutului de Cercetări Chimice pe Splaiul Independenţei din Bucureşti, primul din ţara noastră. În tratatul de "Chimie Generală" (1949), C. D. Nenițescu arată: "Chimia sintetică stă la baza industriei chimice, care a atins, în zilele noastre, un volum nebănuit cu cîteva decenii în urmă."[3]. Această dinamică s-a datorat faptului că sinteza organică, petrochimia în special, a elaborat tehnologiile, care valorificau resursele importante de ţiţei şi gaze naturale. C.D.Nenițescu subliniază: "Dezvoltarea aceasta uriaşă a industriei este rezultatul cercetării chimice. Se disting trei etape succesive ale cercetării chimice, cercetare fundamentală, cercetare aplicativă şi cercetare de dezvoltare sau perfecţionare. Aceste trei forme de cercetare sînt interdependente" [1]. De la organizarea ramurii industriei chimice, în martie 1951 în Departament al Ministerului Industriei Metalurgice şi Chimice, iar din septembrie 1952 în Ministerul Industriei Chimice, profesorul C.D. Nenițescu a funcţionat în anii '50 în calitate de consilier ştiinţific, contribuind la organizarea reţelei de institute de cercetare din industria chimică.

Profesorul C.D. Nenițescu fundamentează bazele cercetării ştiinţifice din chimie în comunicarea *Cercetare tehnico - ştiinţifică în cadrul întreprinderilor chimice*, prezentată la Conferinţa Tehnică din 15 - 17 XII 1952 astfel : " Cercetarea în problemele fundamentale are drept ţintă descoperirea şi cunoaşterea aprofundată a fenomenelor şi legilor naturii şi corelaţiilor dintre ele, precum şi compilarea şi interpretarea tuturor informaţiilor ce se pot dobîndi despre aceste legi şi fenomene... Cercetarea tehnică porneşte de la rezultatele cercetării fundametale, pe care ea încearcă să le folosească pentru scopul imediat propus... Este important să se accentueze că, de multe ori, limitele dintre cercetarea fundamentală şi cercetarea tehnică nu sînt atît de rigide, cum ar părea la prima vedere din definiţiile de mai sus. Dimpotrivă, între aceste domenii există legături dintre cele mai strînse" [4].

În întreaga sa activitate profesorul C.D. Nenițescu s-a condus după aceste principii fundamentale în dezvoltarea chimiei. El a imprimat această concepţie, rezultată din evoluţia chimiei în epoca contemporană, studenţilor săi, colaboratorilor din laboratoarele de cercetare. El recomanda cercetătorului din domeniul tehnic să se documenteze în domeniile fundamentale "la nivelul cel mai înalt, "fiindcă "ştiinţa progresează cu paşi rapizi şi cel ce se opreşte la un anumit punct rămîne în urmă în mod irevocabil". Chimia a ajuns la un asemenea nivel de dezvoltare, încît nu mai era posibil să se elaboreze o tehnologie nouă fără o solidă bază de cunoştinţe fundamentale, fără o bază de aparate de determinări fizico-chimice de înaltă rezoluţie şi fără folosirea pe scară largă a mini şi microcalculatoarelor, a microprocesoarelor, precum şi a calculatoarelor electronice de mare rapiditate şi capacitate. Recenta descoperire a realizării sintezei organice asistată de calculator de către Corey (Premiul Nobel în 1990) a deschis căi nebănuite pentru cercetarea fundamentală şi tehnologică.

În acelaşi timp, pentru dezvoltarea cercetărilor fundamentale profesorul C.D. Nenițescu organizează în cadrul Academiei un colectiv de chimie organică, iar în 1955 acesta este transformat în Secţia de Chimie Organică a Centrului de Cercetări Chimice, care avea rolul de a grupa unităţile de chimie depinzînd de Academie. În 1963 Secţia devine Centrul de Chimie Organică, care a funcţionat în cadrul Academiei sub conducerea prof. C.D. Nenițescu pînă în 1970 la stingerea sa din viaţă. De la această dată Centrul de Chimie Organică a fost trecut la Ministerul

Educației și Învățămîntului pînă în 1975 și apoi la Ministerul Industriei Chimice, fiind înglobat în ICECHIM. Abia în 1990 a revenit în subordinea Academiei ca și alte institute de cercetare fundamentală.

În sesiunea generală a Academiei din 1965 se aprobă organizarea Institutului de Chimie Organică cu profil de bază cercetarea fundamentală în domeniul chimiei hidrocarburilor saturate, nesaturate și aromatice, stabilirea structurilor hidrocarburilor și proprietățile fizice și chimice, mecanismul reacțiilor chimice fundamentale din chimia hidrocarburilor și din chimia organică în general. Acesta însă n-a putut lua ființă din motive, pe care le expun în continuare, iar CCCO (Centrul de Cercetări Chimie Organică) din 1970 trece în subordinea Ministerului Învățămîntului.

În 1969 C. D. Nenițescu publică articolul "*Orientarea cercetării chimice în țara noastră*" în care subliniază din nou legătura indisolubilă între cercetarea fundamentală și cea aplicativă. Această poziție s-a manifestat în perioada cînd conducerea de stat impunea ca toate forțele cercetării să fie dirijate către cea aplicativă, renunțînd la cercetarea fundamentală, care se considera inutilă. C.D. Nenițescu sublinia cu curaj, în condițiile respective, că "Dezvoltarea viitoare a industriei țării noastre este condiționată de introducerea completă și rapidă a metodelor științifice în procesele de producție. Știința aplicată nu poate fi cultivată independent de știința fundamentală. Între ele există infinite legături invizibile." După cum, se subliniază în continuare în articol : "îmbinarea cercetării aplicative cu cea fundamentală nu îngrădește activitatea celei din urmă. Conștiința rolului social al științei influențează însă profund orientarea viitoare a cercetării care generează știința" [4].

În continuare C.D. Nenițescu amintește principiul universal valabil în știință, care pătrunsese și se afirmase cu valabilitate în toate țările dezvoltate: "Cercetarea fundamentală trebuie cultivată în țara noastră și din alt motiv important și anume: cele două forme principale de cercetare, cea fundamentală și cea aplicativă, formează un tot indivizibil și dezvoltarea uneia fără alta este de neconceput. Cele două forme de cercetare se comportă ca vase comunicante. Nu poate fi atins un nivel înalt într-unul din compartimente, dacă el este scăzut în celălalt. "Acest principiu s-a dovedit perfect valabil în deceniile care au urmat. Dezvoltarea industriei cerea o dezvoltare corespunzătoare a cercetării: "Numai în ziua cînd vom fi convinși că cercetarea și producția sînt inseparabil legate între ele, cînd vom crea condițiile optime pentru această colaborare, producția va atinge nivelul prevăzut, industria chimică va aduce aportul așteptat la economia generală." [4]

La Sesiunea Academiei din 2-4 iulie 1970 cu tema "Probleme de perspectivă ale cercetării științifice " C.D. Nenițescu prezintă comunicarea : "Meditații asupra relațiilor dintre Știință și Tehnică", în care după un scurt istoric al acestor relații de la apariția chimiei moderne în secolul XVII odată cu lucrările lui Robert Boyle, expune pe larg, cu exemplificări evoluția continuă a întăririi acestor relații, ca la nivelul descoperirilor din secolul XX din Știință și Tehnică, acestea să devină indisolubile. De ce în această situație mai era nevoie de MEDITAȚII? În acea perioadă s-a lansat "indicația" de a se reduce cercetările fundamentale din planurile institutelor, contrar tendințelor, care se manifestau în lume în acest domeniu. C.D. Nenițescu, cu probitatea și fermitatea sa cunoscute, a ridicat problemele grave, care frămîntau lumea științifică de la noi sub forma unor întrebări: "1. Este posibilă o cercetare aplicativă independentă și fără fundament științific ? 2. Se poate calcula rentabilitatea cercetării fundamentale ? Se pot prevedea efectele nocive asupra culturii și pagubele materiale care vor rezulta din suprimarea cercetării fundamentale ? 3. Controlul masiv, continuu și obsedant, asupra cercetării, din partea unor organe birocratice cu competență în alte domenii decît cel științific este de natură a spori producția științifică sau o va micșora? 4. Ținînd seama de faptul că puterea de muncă a unui om este limitată, este util ca oamenii de știință să fie constrînși să dedice majoritatea timpului și puterii lor de muncă unor activități de natură administrativă, în locul muncii productive, pentru care sînt pregătiți și plătiți ? Sînt conștienți de răul, pe care îl fac cei ce nu au altă menire decît să imagineze toată mașinăria birocratică ce apasă din ce în ce mai greu asupra celor ce produc știința ? 5. Pot fi aplicate la muncă științifică, fără grave prejudicii, aceleași forme de control contabil și financiar, ca la munca din întreprinderi productive?" [4].

Nu numai că nu s-au dat răspunsurile la aceste întrebări, dar s- a interzis și publicarea comunicării. În volumul, care a apărut în 1971 la Editura Academiei, s-a prezentat un rezumat de jumătate de pagină în care nu se amintește de întrebările din concluzii, în timp ce toate celelalte comunicări au fost publicate în întregime. În subsolul paginii se justifică astfel : "Decesul autorului care a survenit la scurt timp după sesiune, a împiedicat definitivarea materialului". Se cunoaște că lucrările lui C.D. Nenițescu au fost publicate și după moartea sa tragică, un stop cardiac în toiul nopții la masa sa de lucru la 15 iulie 1970. Dar această lucrare n-a mai văzut lumina tiparului.

Au urmat dispoziții draconice prin care se urmărea scoaterea din planurile institutelor a cercetărilor fundamentale. Organele de stat au anulat finanțarea acestor cercetări. S-a trecut la reorganizări, cu scopul excluderii din programele elaborate, a cercetărilor fundamentale, înlăturîndu-se astfel orice posibilitate de finanțare, precum și la desființarea unor institute, care aveau aceste preocupări.

În 1971, din dispoziția expresă a dictaturii ceaușiste, institutele de cercetare ale Academiei au fost trecute la institutele centrale departamentale, cu

vădită intenţie de a reduce la maxim cercetarea fundamentală, precum şi la reducerea activităţii Academiei, devenind doar o Academie de consacrare, cu o activitate limitată.

Cu toate dispoziţiile date, după anul 1965, C.D. Neniţescu nu a schimbat profilul de cercetare cu caracter fundamental al Centrului de Cercetare de Chimie Organică şi după trecerea lui în nefiinţă, în 1970, acad.Ecaterina Ciorănescu-Neniţescu, care a urmat la conducerea centrului, în baza acordului şi cererilor Ministerului Industriei Chimice, n-a schimbat acest profil, cu toate presiunile exercitate asupra sa.

După Revoluţia din Decembrie 1989, Academia Română, reorganizată într-o concepţie largă a ştiinţei şi culturii, a reîncadrat institutele cu profil de cercetare fundamentală în cadrul activităţii secţiilor sale. Astfel a fost aprobat Institutul de Chimie Organică " C.D. Neniţescu ", aşa cum a fost conceput de marele savant. A fost constituit în acelaşi timp premiul anual "C.D. Neniţescu " pentru elaborarea celor mai valoroase lucrări de cercetare în domeniul sintezelor organice.

Vasta şi prodigioasa activitate a profesorului C.D. Neniţescu în domeniul cercetării chimice nu poate fi cuprinsă într-o prezentare succintă.Numărul lucrărilor realizate este impresionant. Mă voi rezuma doar la cîteva exemplificări pentru a scoate în evidenţă metoda folosită, care pleca întotdeauna de la o bază teoretică ce deschidea drumuri noi în cunoaşterea posibilităţilor de realizare a elaborării unor noi tehnologii, la experimentare şi trecerea la industrializare.

Într-o lucrare realizată în februarie 1958 de colectivul de catedră se prezintă lucrările ştiinţifice ale profesorului C.D. Neniţescu. Pînă la acea dată a realizat 98 de comunicări din domeniul chimiei organice, care au apărut în revistele de specialitate din ţară şi străinătate, 4 tratate şi monografii, 23 de conferinţe publice şi articole în reviste de chimie. Din 1958 pînă în 1970 numărul acestora a crescut neîntrerupt, ajungînd aproape 300.

Multe din lucrările sale teoretice, originale, au intrat în patrimoniul chimiei universale. Realizarea sintezei şi cercetarea proprietăţilor ciclobutadienei de către C. D. Neniţescu şi colaboratorii săi i-au adus o mare faimă în lume, care onorează ţara noastră. Cercetările întreprinse în acest domeniu au adus contribuţii fundamentale la cunoaşterea teoriei stării aromatice. Două sinteze fundamentale ale inelului indolic sînt cunoscute în chimie sub numele de "sinteze Neniţescu", iar acilarea reducătoare a olefinelor şi acilarea cicloalcanilor sînt denumite în numeroase lucrări din străinătate "reacţia Neniţescu ". Un nou dimer al benzociclobutadienei, dibenzotriciclooctadiena este remarcată în literatura de specialitate sub denumirea " dimerul Neniţescu ".

Lucrările sale ştiinţifice mult apreciate în universităţile şi politehnicile din străinătate sînt expuse în 125 tratate şi monografii.

Pentru a ilustra cît de apreciate erau lucrările Prof. C.D. Neniţescu de către marii chimişti din lume voi semnala doar trei exemple: H. Fischer şi Orth în "Die Chemie des Pyrrols " Leipzig 1934 citează de 41 de ori aceste lucrări; Carlton Ellis în "The Chemistry of Petroleum Derivations ", New-York I/1934, II, 1937 citează 22 de lucrări; E. H. Rodd în "Chemistry of Carbon Compounds ", 3 vol., Amsterdam (1951 - 1956) citează lucrările în 21 de locuri, lucrările sînt citate în tratate apărute la New - York, Londra, Moscova, Polonia, Leipzig, Paris, Oxford, Berlin, Leningrad şi în alte centre ale chimiei mondiale, ceea ce reflectă enormul prestigiu ştiinţific al lui C. D. Neniţescu în lume. Într-un număr impresionant de comunicări ştiinţifice (778 pînă în 1976) publicate de oamenii de ştiinţă din chimie se citează lucrările lui C.D. Neniţescu.

Trebuie remarcat faptul că în întreaga sa activitate din învăţămîntul superior, în cursurile sale mult apreciate ca şi în elaborările teoretice şi în cercetările fundamentale s-a preocupat să deschidă noi căi ale cunoaşterii; în acelaşi timp a arătat un interes deosebit pentru aplicaţiile practice, pentru elaborarea unor tehnologii, noi realizări de instalaţii experimentale şi studii pentru industrializare.

Consecvent acestor principii moderne şi convins că chimia românească este în măsură să aducă contribuţia sa la elaborarea unor noi tehnologii, C. D. Neniţescu şi colaboratorii săi înregistrază în perioada 1937 - 1970 un număr de 18 brevete. Între acestea, tehnologii petrochimice elaborate în perioada anilor 30 - 40 cînd doar în Statele Unite începuse elaborarea tehnologiilor petrochimice, care au cunoscut o apariţie explozivă după anii 50 (Anexa 1).

În 1937 înregistrază un procedeu pentru izolarea hidrocarburilor aromatice uşoare din benzină (Brevet Nr. 26262).

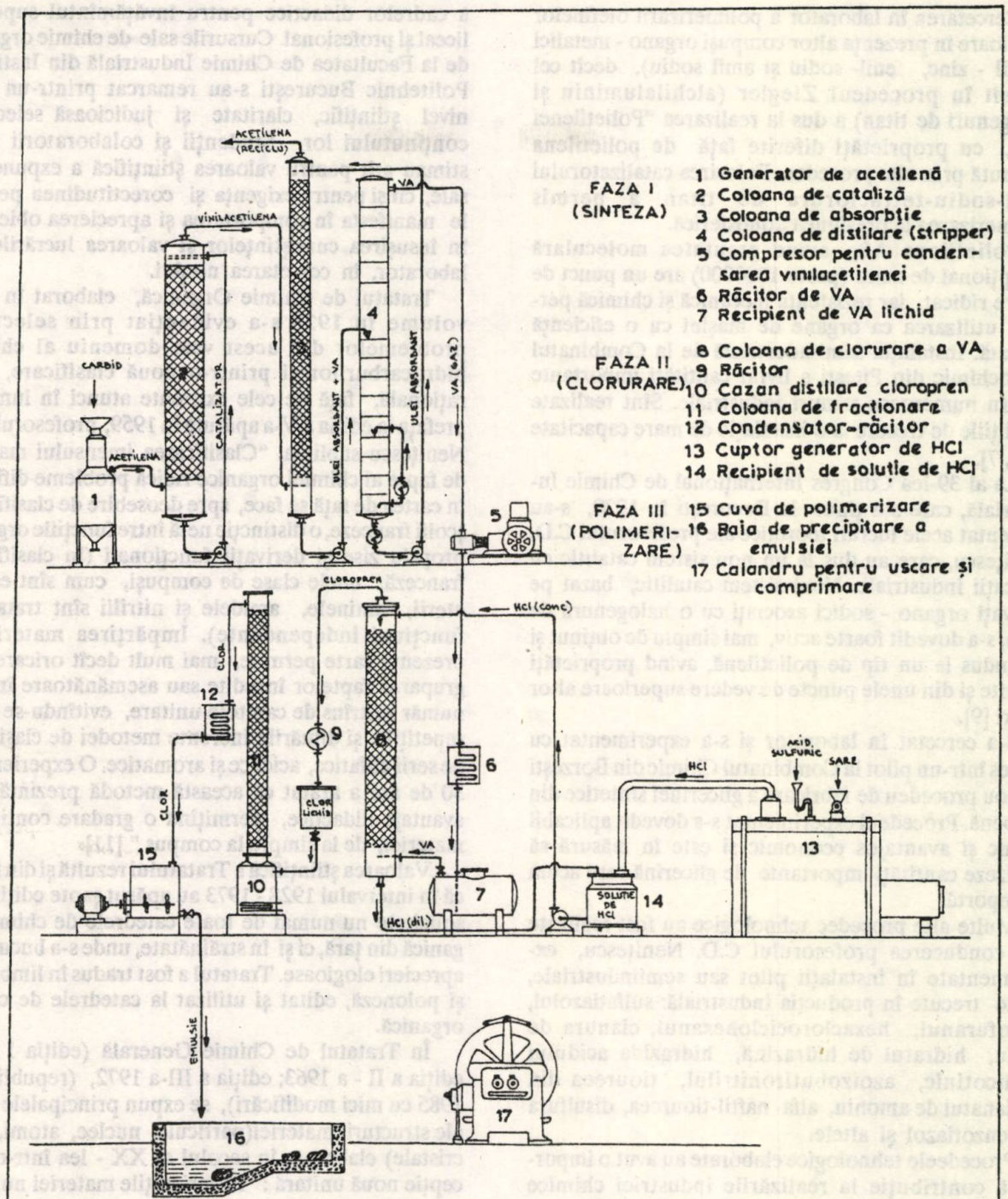
În 1942 înregistrază Brevetul 33224 - Procedeu pentru fabricarea unor combinaţii organice nesaturate şi clorurate. Lucrările de laborator au fost realizate în anii 1941 - 1942, iar instalaţia experimentală cu o capacitate de 200 kg /zi montată la Rafinăria din Brazi a fost pusă în funcţiune în decembrie 1943. A fost prima tehnologie şi prima instalaţie de cauciuc sintetic din România. Romprenul, cum a fost numit, era un cauciuc obţinut prin polimerizarea cloroprenului obţinut din acetilenă.

Lanţul reacţiilor:

$$\text{carbid} \longrightarrow \text{acetilenă} \xrightarrow[\text{catalitică}]{\text{polimerizare}}$$

$$HC{\equiv}C\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} \text{cloropren} \xrightarrow{\text{polim.}} \text{cauciuc}$$

sintetic, în trei faze aşa cum rezultă şi din schema instalaţiei. Din cantităţile fabricate s-au confecţionat experimental pneuri de cauciuc, tuburi cu inserţie de pînză, galoşi, talpă, garnituri industriale. Instalaţia a fost distrusă la bombardamentul din 1944 şi refacerea nu s-a mai realizat (fig. 1).



FAZA I (SINTEZA)

1 Generator de acetilenă
2 Coloana de cataliză
3 Coloana de absorbție
4 Coloana de distilare (stripper)
5 Compresor pentru condensarea vinilacetilenei
6 Răcitor de VA
7 Recipient de VA lichid

FAZA II (CLORURARE)

8 Coloana de clorurare a VA
9 Răcitor
10 Cazan distilare cloropren
11 Coloana de fracționare
12 Condensator-răcitor
13 Cuptor generator de HCl
14 Recipient de soluție de HCl

FAZA III (POLIMERIZARE)

15 Cuva de polimerizare
16 Baia de precipitare a emulsiei
17 Calandru pentru uscare și comprimare

fig. 1

SCHEMA DE PRINCIPIU A INSTALATIEI DE FABRICAT CAUCIUC SINTETIC „ROMPREN"

Cercetarea în laborator a polimerizării olefinelor inferioare în prezenţa altor compuşi organo - metalici (dietil - zinc, fenil- sodiu şi amil sodiu), decît cel folosit în procedeul Ziegler (alchilaluminiu şi halogenuri de titan) a dus la realizarea "Polietilenei AS", cu proprietăţi diferite faţă de polietilena obţinută prin alte procedee. Folosirea catalizatorului amil-sodiu-tetraclorura de titan a permis polimerizarea la presiunea atmosferică.

Polietilena AS, avînd greutatea moleculară excepţional de mare (peste 1000000) are un punct de topire ridicat, iar rezistenţa mecanică şi chimică permite utilizarea ca organe de maşini cu o eficienţă ridicată. Instalaţia semiindustrială de la Combinatul Petrochimic din Piteşti a livrat cantităţi importante pentru numeroase ramuri industriale. Sînt realizate condiţiile de trecere la o instalaţie de mare capacitate [5, 6, 7].

La al 39-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială, care s-a ţinut la Bucureşti în 1970, s-au prezentat acele lucrări teoretice ale profesorului C.D. Neniţescu, care au dus la un nou sistem catalitic cu aplicaţii industriale. Noul sistem catalitic, bazat pe derivaţi organo - sodici asociaţi cu o halogenură de titan, s-a dovedit foarte activ, mai simplu de obţinut şi a condus la un tip de polietilenă, avînd proprietăţi diferite şi din unele puncte de vedere superioare altor tipuri [9].

S-a cercetat în laborator şi s-a experimentat cu succes într-un pilot la Combinatul Chimic din Borzeşti un nou procedeu de fabricare a glicerinei sintetice din propenă. Procedeul experimentat s-a dovedit aplicabil tehnic şi avantajos economic şi este în măsură să realizeze cantităţi importante de glicerină care acum se importă.

Multe alte procedee tehnologice au fost realizate sub conducerea profesorului C.D. Neniţescu, experimentate în instalaţii pilot sau semiindustriale, unele trecute în producţia industrială: sulfatiazolul, nitrofuranul, hexaclorociclohexanul, cianura de sodiu, hidratul de hidrazină, hidrazida acidului izonicotinic, azoizobutironitrilul, tioureea din tiocianatul de amoniu, alfa- naftil-tioureea, disulfura de benzotiazol şi altele.

Procedeele tehnologice elaborate au avut o importantă contribuţie la realizările industriei chimice româneşti. Pentru organizarea cercetării fundamentale şi tehnologice, a bazelor de experimentare tehnologică, a proiectării şi a noilor întreprinderi industriale din chimie erau necesari specialişti de înaltă calificare. Era necesară extinderea învăţămîntului superior de chimie în Institutele politehnice şi în Universităţi, în şcolile profesionale şi în liceele de cultură generală şi industriale. Pentru a exemplifica dimensiunile acestei probleme voi arăta doar că în 1951 lucrau în industria chimică 235 ingineri şi chimişti, ca în 1980 să se ajungă la peste 15000 ingineri şi chimişti. Profesorul C. D. Neniţescu a avut o contribuţie de seamă în pregătirea inginerilor, cercetătorilor şi proiectanţilor, a cadrelor didactice pentru învăţămîntul superior, liceal şi profesional. Cursurile sale de chimie organică de la Facultatea de Chimie Industrială din Institutul Politehnic Bucureşti s-au remarcat printr-un înalt nivel ştiinţific, claritate şi judicioasă selecţie a conţinutului lor. Studenţii şi colaboratorii săi îl stimau atît pentru valoarea ştiinţifică a expunerilor sale, cît şi pentru exigenţa şi corectitudinea pe care le manifesta în comportarea şi aprecierea obiectivă, în însuşirea cunoştinţelor şi valoarea lucrărilor de laborator, în cercetarea noului.

Tratatul de Chimie Organică, elaborat în două volume în 1928 s-a evidenţiat prin selectarea problemelor din acest vast domeniu al chimiei hidrocarburilor şi printr-o nouă clasificare, mai raţională, faţă de cele existente atunci în lume. In prefaţa la ediţia a V-a apărută în 1959, profesorul C.D. Neniţescu sublinia: "Clasificarea imensului material de fapte al chimiei organice ridică probleme dificile... în cartea de faţă se face, spre deosebire de clasificarea şcolii franceze, o distincţie netă între funcţiile organice propriu zise şi derivaţii funcţionali (în clasificarea franceză, unele clase de compuşi, cum sînt esterii, eterii, aminele, amidele şi nitrilii sînt tratate ca funcţiuni independente). Împărţirea materiei în prezenta carte permite, mai mult decît oricare alta, gruparea faptelor înrudite sau asemănătoare într-un număr restrîns de capitole unitare, evitîndu-se astfel repetiţiile şi diluările inerente metodei de clasificare pe serii alifatice, aciclice şi aromatice. O experienţă de 30 de ani a arătat că această metodă prezintă mari avantaje didactice, permiţînd o gradare continuă a materiei, de la simplu la compus " [11].

Valoarea ştiinţifică a Tratatului rezultă şi din faptul că în intervalul 1928 - 1973 au apărut şapte ediţii fiind solicitate nu numai de toate catedrele de chimie organică din ţară, ci şi în străinătate, unde s-a bucurat de aprecieri elogioase. Tratatul a fost tradus în limba rusă şi poloneză, editat şi utilizat la catedrele de chimie organică.

În Tratatul de Chimie Generală (ediţia I 1949; ediţia a II - a 1963; ediţia a III-a 1972, (republicat în 1985 cu mici modificări), se expun principalele teorii ale structurii materiei(particule, nuclee, atomi, ioni, cristale) elaborate în secolul al XX - lea într-o concepţie nouă unitară : "Proprietăţile materiei nu pot fi lesne înţelese decît în funcţie de proprietăţile şi comportările celor mai mici particule materiale din care ea este compusă "[1]. Natura este unitară. Ştiinţele naturii : fizica, chimia şi biologia se disting prin obiectul de studiu şi metodele de analiză: " In realitate ştiinţele naturii formează un tot unitar. Diferitele ştiinţe se deosebesc numai prin obiectele asupra cărora ele se concentrază şi prin anumite metode de lucru specifice fiecărei ştiinţe ". De aici o concluzie care a stat la baza elaborării tratatului : " Intrepătrunderea domeniilor chimiei şi fizicii este atît de intimă, încît chimia nu poate fi studiată cu succes fără o temeinică cunoaştere a fizicii sau cel puţin a anumitor capitole ale acestei ştiinţe ".De asemenea, tot atît de impor-

tantă pentru chimie este matematica: "Forma cea mai exactă pentru a descrie un fenomen natural sau a enunța o lege a naturii este cea matematică. O știință este cu atît mai perfectă, cu cît fenomenele de care se ocupă se pot exprima mai lesne într-o formă matematică". De la aceste constatări reiese motivarea problematicii teoretice tratate în Chimie Generală: "Progresele remarcabile realizate de chimie în ultimele decenii se datoresc adoptării, din ce în ce mai extinse, a metodelor de gîndire și de lucru ale fizicii și, implicit, ale matematicii "[1]. Tratatul a fost bine primit și folosit de studenți și ingineri, de profesori și de oameni de știință, dovadă că au apărut patru ediții.

Costin D. Nenițescu a fost membru a numeroase Academii și Societăți străine : Academia Germană a Cercetătorilor Naturii "Leopoldina ", Halle/Saale (1963); Academia Germană de Științe din Berlin (1964); Academia Bavareză de Științe, München (1965); Academia Saxonă de Științe din Leipzig(1966); Academia de Științe din Moscova (1966); Academia Poloneză (1967); Societatea Cehoslovacă pentru Chimie(1967); Academia Ungară de Științe (1970).

Cercetarea științifică din chimie, fundamentală și tehnologică, datorează succesele sale valoroasei contribuții a marelui savant român. Cercetarea noului a fost pentru C.D. Nenițescu un țel suprem al gîndirii umane, țel pe care l-a exprimat cu înțelepciune și frumusețe :"Curiozitatea nestăpînită pentru cunoașterea fenomenelor naturale, neliniștita goană după nou, la fel de chinuitoare ca nevoia de frumos a omului, sentimentul de a participa la o aventură unică, colectivă a minții omenești sînt forțe motoare puternice nu numai în procesul cunoașterii , dar și în cel al producției "[4].

Iată de ce, noi care l-am cunoscut și nu numai noi, ci toți contemporanii săi, îl apreciază ca un mare savant, un mare om.

Anexa 1

INVENTIILE REALIZATE DE ACADEMICIAN PROFESOR DOCTOR INGINER COSTIN D. NENIȚESCU ȘI COLABORATORII SĂI

Nr. crt.	Cerere de brevet	Brevet	Clasă	Titlul
1.	26262/1937	26262	23 b	Procedeu pentru fabricarea benzenului toluenului și xilenilor din benzină
2.	27499/1938	27499	30 h	Procedeu pentru prepararea acizilor para-halogen - fenilarsenici
3.	33134/1942	33134	12 o	Procedeu pentru fabricarea propan-triolului
4.	33224/1942	33224	12 o,26[01]	Procedeu pentru fabricarea unor combinații organice nesaturate și clorurate
5.	39919/1948	39481	12 o,3[01]	Procedeu de fabricare a 5-nitro-2-furfurol oximei și 5-nitro-2-furfurol-dehidrosemicarbazonei
6.	916/1952	41062	12 o,2[05]	Promotor în reacțiile de clorurare (azo-izo butironitrilului)
7.	1132/1952	41787/	12 q,1[02]	Procedeu de preparare a acetilbenzilaminei
8.	41043/1956	41199	12 o,1[06]	Procedeude polimerizare catalitică a etilenei gazoase la polimeri solizi
9.	41124/1956	40580	12 o,14	Procedeu de fabricare a acidului tereftalic din toluen
10.	41 133/1956	40581	12 o,3[01]	Procedeu de fabricare a 5-nitro-furfurolului și a 5-nitro-2-furfuraldehid semicarbazonei
11.	41509/1957	41190	12 o,14	Procedeu de fabricare a dimetil-tereftalatului din p-xilen
12.	42655/1959	41342	12 o,25	Procedeu de fabricare a biciclo-(2,2,1) heptan-2, 5 dienei
13.	47614/1964	43691	39 c,25/01	Procedeu de polimerizare a etilenei în soluție
14.	49295/1965	46626	12 o,5/05	Procedeu de izomerizare a 1,2-alchilenoxizilor
15.	59473/1969	53431	12 o, 2/01 CO7 c17/02	Procedeu pentru obținerea hexa ciclohexanului
16.	63831/1970	53870	12 o, 21/01 CO7 c19/00	Procedeu de fabricare a 1,1,2-tricloretan
17.	64107/1970	57040	CO7 c17/02	Procedeu pentru clorurarea aditivă a benzenului
18.	65360/1970	55140	39 c,25/05 CO 8f 1/18	Procedeu pentru polimerizarea etilenei

Bibliografie

1. NENIȚESCU, C.,D., Buletinul Institutului Național de Cercetări Tehnologice, Vol. II, Nr. 1-4, București, 1947.
2. NENIȚESCU, C.,D., Rev. Chim. București, nr.1, 1950.
3. NENIȚESCU, C.,D., Chimie generală, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972, p.5.
4. NENIȚESCU, C.,D., Rev. Chim., București, nr.2, 1953.

5. NENIŢESCU, C.,D. şi colaboratorii, Rev. Chim., Bucureşti, nr.10, 1956.
6. NENIŢESCU, C.,D. şi colaboratorii, Rev. Chim., Bucureşti, nr.6, 1957.
7. NENIŢESCU, C.,D. şi colaboratorii, Rev. Chim., Bucureşti, nr.11-12, 1963.
8. NENIŢESCU, C.,D., Rev.Chim., Bucureşti, nr.8, 1969.
9. FLORESCU, M., Chimie et Industrie Genie Chimique, **104**, nr.7, 1971, p.834.
10. XXX, Academia Republicii Populare Române, Institutul de Chimie Organică din Bucureşti, Organizare şi activitate ştiinţifică, iunie, 1965.
11. NENIŢESCU, C.,D., Chimie Organică, 1, ediţia a VII-a, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974, p. 7.

recenzii

Martyn V. Twigg (editor) : "*Catalyst Handbook*", **Compendiu de catalizatori**. Ediţia a II-a, Wolfe Publishing Ltd., Londra, 1989, p.608

După aproape două decenii de la publicarea primei ediţii, această nouă ediţie complet revizuită şi adăugită vine să umple un gol în domeniul literaturii consacrate catalizatorilor şi proceselor catalitice.

Lucrarea reprezintă rodul experienţei îndelungate a specialiştilor din diverse domenii (dezvoltarea şi fabricarea catalizatorilor, proiectarea instalaţiilor, ingineria proceselor catalitice, exploatarea instalaţiilor industriale) ai firmei britanice ICI Chemicals and Polymers Ltd. Cercetători şi tehnologi, chimişti, fizicieni, metalurgişti, ingineri, au reuşit să scrie o lucrare de referinţă în domeniul atît de important al proceselor catalitice.

Un prim capitol, *Principii fundamentale*, tratează o serie de probleme generale referitoare la procesele catalitice şi catalizatorii eterogeni: rolul catalizatorilor în reacţiile chimice, natura proceselor catalitice, activitate catalitică, selectivitate, adsorbţia şi desorbţia pe suprafaţa catalizatorilor, proiectarea, fabricarea şi testarea compoziţiilor catalitice, activarea şi dezactivarea catalizatorilor.

Al doilea capitol al lucrării, *Proiectarea, performanţele şi productivitatea proceselor catalitice*, îşi propune să răspundă la trei întrebări fundamentale: 1.Ce dimensiuni are (şi dacă este posibil de ce tip este) reactorul necesar realizării unui anumit proces? ; 2.Avînd un reactor dat, care va fi comportarea acestuia în anumite condiţii de exploatare?; 3.Pentru un reactor dat, în condiţii de exploatare fixate, care va fi activitatea catalizatorului? Răspunsul la aceste întrebări este prezentat gradat, de la simplu la complex, utilizînd exemple din procesele catalitice eterogene larg aplicate la scară industrială: fabricarea hidrogenului, amoniacului, metanolului.

Cel de-al treilea capitol al lucrării, *Manipularea şi exploatarea catalizatorilor în instalaţiile industriale*, relevă o serie de probleme, unele în aparenţă minore (cum ar fi de exemplu manipularea butoaielor cu catalizatori), cu care tehnologul unei instalaţii se întîlneşte deseori în activitatea sa curentă.

Următoarele cinci capitole sînt consacrate proceselor catalitice întîlnite în linia de fabricare a amoniacului (unele dintre ele întîlnindu-se şi la fabricarea hidrogenului sau metanolului) : *Purificarea materiilor prime*, *Reformarea hidrocarburilor cu abur*, *Conversia monoxidului de carbon*, *Metanarea oxizilor de carbon*, *Sinteza amoniacului*.

In fiecare capitol sînt prezentate : chimismul proceselor, consideraţii termodinamice şi cinetice, elemente de proiectare a catalizatorilor, caracterizarea chimică, fizică şi tehnologică a catalizatorilor, operarea catalizatorilor(încărcare în reactor, reducere, activare, exploatare, dezactivare, înlocuire). Fiecare capitol luat separat constituie o entitate de sine stătătoare, o monografie a procesului catalitic respectiv.

Capitolul al nouălea se referă la sinteza metanolului şi la catalizatorii utilizaţi în acest proces.

Ultimul capitol, al zecelea, tratează succint cîteva procese de oxidare catalitică larg utilizate în industria chimică : oxidarea amoniacului (fabricarea acidului azotic), oxidarea metanolului (fabricarea formaldehidei) şi oxidarea dioxidului de sulf (fabricarea acidului sulfuric). Acest capitol reuşeşte să sintetizeze în puţine pagini (circa 50) aspectele esenţiale referitoare la procesele de contact menţionate.

Fără a avea pretenţia exhaustivităţii - fapt confirmat şi prin existenţa unei anexe (Further Reading), care indică circa 40 de monografii, diverse serii de publicaţii neperiodice, precum şi cele mai importante reviste consacrate catalizei eterogene ce pot fi consultate pentru aprofundare - lucrarea recenzată este un instrument de lucru util nu numai inginerilor de exploatare (cărora le este destinată cu prioritate), dar şi cercetătorilor , proiectanţilor, cadrelor didactice şi studenţilor din domeniul ingineriei proceselor catalitice. Şi să nu uităm că peste 80% din tehnologiile industriei chimice au la bază, sau încorporează, procese catalitice.

LUCIAN G. GAVRILĂ

ALEXANDRU C. RĂZUŞ

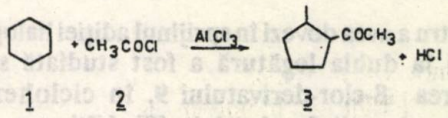
Contribuţii ale profesorului C. D. Neniţescu la studiul reacţiei Friedel - Crafts

C. Z.: 547.5 : 66.062.2

This paper present, briefly, the result obtained by Professor C.D. Neniţescu' s activity, as vell as that of the school created by him, in the field of Friedel-Crafts reactions. Among these, great attention was paid in view of reducing acylation reactions, alkanes and cycloalkanes isomerization, aromatic nuclei alkylation and hydride ions intermolecular transfer reactions. Professor Neniţescu' s important contribution to the development of these reactions mechanisms is underlined.

Nu poate fi imaginat un mare om de ştiinţă, care să nu împletească, în modul cel mai armonios, observaţia experimentală cea mai amănunţită cu o largă generalizare teoretică, atitudine care se poate reflecta, în cazul chimiştilor, printr-o permanentă preocupare atît pentru munca de laborator, cît şi pentru cea de documentare continuă şi creatoare. Şi, arareori, aceste două calităţi au fost mai evidente ca în cazul profesorului Neniţescu. Un exemplu elocvent în această direcţie îl constituie investigaţiile în domeniul reacţiei Friedel-Crafts conduse de el de-a lungul întregii sale prodigioase cariere ştiinţifice. Îndelungata sa activitatea în acest domeniu a generat un adevărat curent de preocupări şi a format o serie de cercetători creînd, astfel, premizele continuării muncii sale.

În 1930, tînărul conferenţiar al Facultăţii de Ştiinţe din Bucureşti descoperă reacţia, care se va înscrie în chimia organică sub numele de "acilarea reductivă Neniţescu" deschizînd astfel şirul lung al succeselor sale în studiul reacţiei Fridel- Crafts. Fiind în posesia unei fracţiuni de benzină românească bogată în hidrocarburi aromatice, el a încercat o acilare cu clorură de acetil, în prezenţa clorurii de aluminiu, în speranţa obţinerii unor cetone aromatice. Dar, alături de cetone aromatice, în amestecul de reacţie se formează şi cantităţi însemnate de cetone saturate [1]. Prezenţa cicloalcanilor în amestecul de benzine i-a sugerat ideea de-a trata ciclohexanul cu clorura de acetil în aceleaşi condiţii şi, într-adevăr, a obţinut ca produs, 2-acetil-1- metilciclopentan [2,3]:



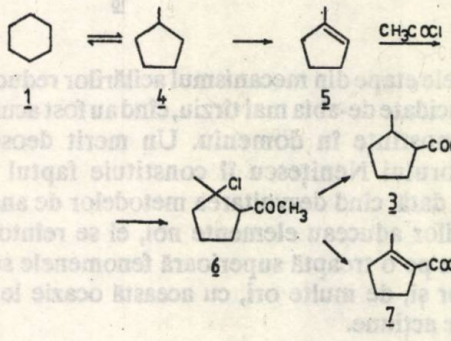
1 2 3

În timp ce metilciclohexanul are o comportare asemănătoare [4] ciclopentanul nu suferă îngustare de ciclu [25].

Extinzînd reacţia la alcani (pentan, hexan, sau heptan), se constată că, în acest caz, acilarea este însoţită de izomerizare într-o proporţie avansată [5].

În cursul reacţiilor de acilare, profesorul Neniţescu face observaţia importantă că lucrînd cu clorură de aluminiu proaspăt sublimată se obţine cetona saturată, în timp ce cu catalizator vechi (deci cu urme de apă) sau otrăvit (cu acetonă sau oxiclorură de fosfor) produsul de reacţie este exclusiv o cetonă nesaturată [6].

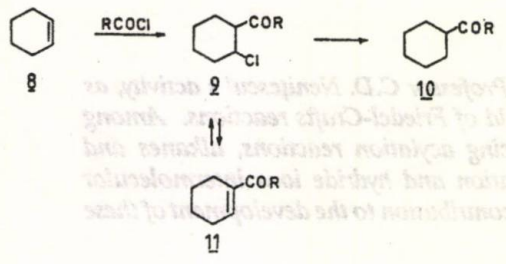
Deşi teoria mecanismelor în reacţia Friedel-Crafts era la început, o serie de noţiuni fiind încă necunoscute, profesorul Neniţescu a propus o cale de acilare reductivă a ciclohexanului, în care principalele etape sînt izomerizarea, dehidrogenarea, acilarea alchenei intermediare şi eliminarea reductivă a halogenului sau prin dehidrohalogenare [7, 8]:



1 4 5 3 6 7

Dr. ing. ALEXANDRU C. RĂZUŞ, Academia Română,
Institutul de Chimie Organică "C. D. Neniţescu" - Bucureşti

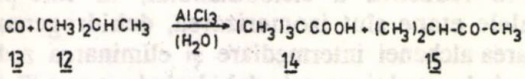
Argumentarea mecanismului propus s-a făcut prin investigarea separată a fiecărei etape. Astfel, existența intermediarului alchenic s-a demonstrat prin acilarea ciclohexenei în prezență de clorură de aluminiu [9], cînd a rezultat atît cetona saturată [10], cît și cea nesaturată [11]:



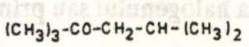
8 9 10 11

Pentru a avea dovezi în sprijinul adiției halogenurii de acil la dubla legătură a fost studiată separat reducerea ß-clor-derivatului 9, în ciclohexan în prezența clorurii de aluminiu [9]. Ultima reacție a constituit pentru profesorul Nenițescu punctul de plecare într-o serie importantă de lucrări.În fine, în cadrul acilării reductive au mai fost studiate două aspecte, primul legat de efectul mărimii ciclului asupra acilării [10] și altul referitor la acilarea reductivă în scopul preparării unei serii de compuși cu schelet ciclopentanohidrofenantrenic [11-14].

Împreună cu profesorul H. Hopff, Nenițescu a investigat formilarea alcanilor și a cicloalcanilor (de fapt, carbonilarea) cu oxid de carbon în prezența clorurii de aluminiu. S-a stabilit că în reacție se formează două cetone și un acid [15]. Prin analogie cu mecanismul propus pentru acilarea hidrocarburilor saturate, s-a presupus că și în acest caz se formează intermediar o aldehidă terțiară în urma adiției clorurii de formil ipotetice:



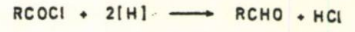
13 12 14 15



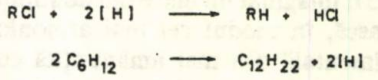
16

Unele etape din mecanismul acilărilor reductive au fost elucidate de-abia mai tîrziu, cînd au fost acumulate noi cunoștințe în domeniu. Un merit deosebit al profesorului Nenițescu îl constituie faptul că, de fiecare dată, cînd dezvoltarea metodelor de analiză și a teoriilor aduceau elemente noi, el se reîntorcea și clarifica pe o treaptă superioară fenomenele studiate anterior și, de multe ori, cu această ocazie le lărgea sfera de acțiune.

În cursul acilării ciclohexanului cu clorură de benzoil în prezență de clorură de aluminiu, pe lîngă produșii normali, menționați, s-a mai remarcat și formarea unor cantități de benzaldehidă[2]. S-a considerat că aceasta provine dintr-o reacție de reducere a clorurii acide:



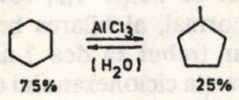
Prin analogie, au fost reduse și clorurile de alchil (de etil, *n*-propil, *i*-propil, *i*-butil sau ciclohexil) tot în prezența ciclohexanului și a clorurii de aluminiu, obținînd, de această dată, hidrocarburi cu degajare energică de acid clorhidric[2]:



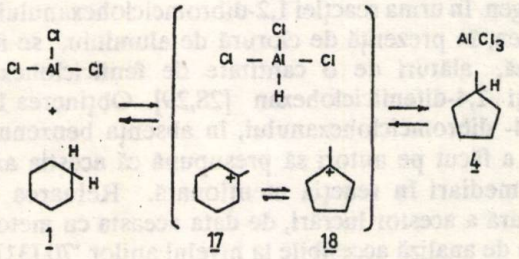
Între produșii de reacție au fost descoperiți dimeri și oligomeri de ciclohexan (s-a constatat mai tîrziu că în reacție nu se conservă scheletul ciclohexanic), care sînt donorii de hidrogen.Profesorul Nenițescu a presupus că în aceste cazuri are loc un transfer de hidrogen, într-o formă activă, de la hidrocarbura saturată la compusul halogenat. Deci, în anul 1931 a fost semnalat, pentru prima oară, un asemenea transfer care, ulterior, se va constata că este transferul intermolecular de ion de hidrură. În 1932, profesorul Nenițescu propune pentru oligomerizarea dehidrogenantă un mecanism înlănțuit [4], căruia, tot el, în 1954, i-a definit etapele.

Reducerea dehidrogenantă are loc și în prezența alcanilor [16], dar reacția este mult mai complexă. S-a arătat că polimerizarea dehidrogenantă are loc și în absența derivaților halogenați caz în care, hidrocarbura saturată este și acceptorul de hidrogen, formîndu-se produși de rupere hidrogenantă [17].

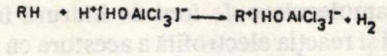
S-a făcut observația privind cursul diferit al reacției de acilare reductivă în funcție de calitatea clorurii de aluminiu, cu sau fără urme de apă. Un fapt similar a fost semnalat în reacția de izomerizare a ciclohexanului la metilciclopentan. Reacția a fost descoperită de Aschan în 1902, dar nu a putut fi reprodusă în 1924 de Grignard a cărui pasiune pentru condiții absolut anhidre era de înțeles. Reluînd în 1933 această reacție, profesorul Nenițescu a constatat două aspecte esențiale și anume: 1) reacția nu are loc în prezența clorurii de aluminiu perfect anhidră; 2) reacția este de echilibru (conținînd la echilibru 75% ciclohexan, restul, metilciclopentan)[18]:



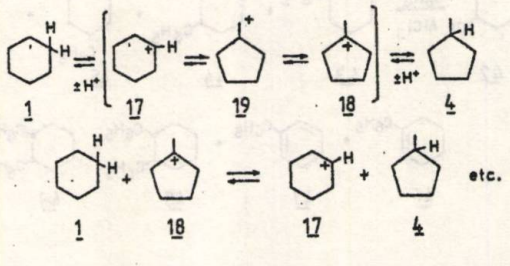
El a constatat că şi *n*-hexanul sau *n*-pentanul au comportări asemănătoare în prezenţa clorurii de aluminiu umezită [16]. Din păcate, mecanismul propus de profesorul Neniţescu în 1944 nu a văzut lumina tiparului decît în 1945 [17], adică un an după ce Bartlett, Condon şi Schneider au definit rolul carbocationului ca intermediar în transferul intermolecular de ioni de hidrură. Deşi mecanismul propus recurgea la ioni de carboniu, s-a considerat greşit că acceptorul de protoni este catalizatorul:



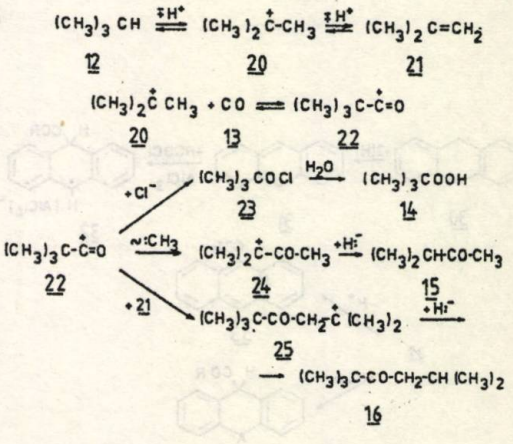
Astfel, cu toate că necesitatea apei în calitate de cocatalizator era acceptată, rolul ei nu a putut fi explicat în acea epocă. În 1955, profesorul Neniţescu a postulat, ca etapă iniţială a reacţiei de izomerizare, formarea unui acid protonic, complex, tare, capabil să extragă un ion de hidrură din hidrocarbură cu generarea unui carbocation [19].



Cantitatea extrem de mică de apă necesară promovării reacţiei demonstrează că rolul ei apare doar în prima etapă a reacţiei, confirmînd şi caracterul înlănţuit al acesteia [19].

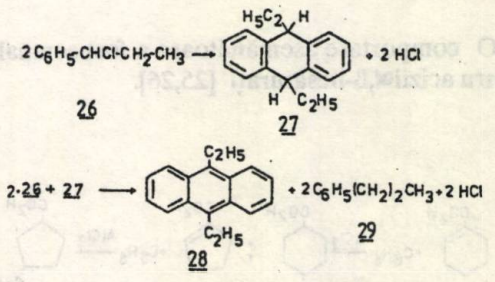


Formarea carbocationilor şi transferul intermolecular de hidrură explică atît cursul acilării reductive al hidrocarburilor saturate cît şi pe cel al carbonilării [17,20], ultimul mecanism fiind prezentat în continuare :



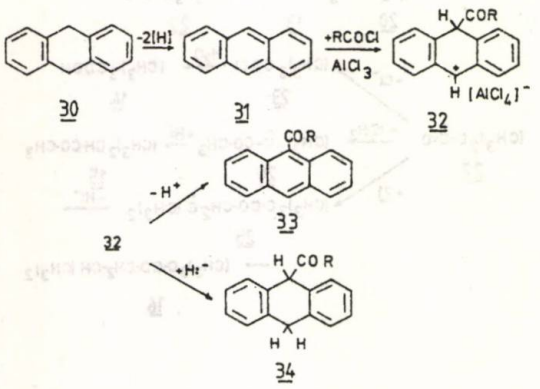
În cursul studierii acestei reacţii a fost observată, pentru prima oară, reacţia de bis-acilare a izobutenei cu formare de sare de piriliu [21]. Această constatare a constituit începutul unui lung şir de sinteze originale ale unor săruri de piriliu, domeniu vast. care depăşeşte cadrul acestei prezentări.

Tot în seria unor reacţii cu transfer intermolecular de hidrură pot fi încadrate cele în care se formează intermediari, derivaţi de antracen. Reluînd studiul alchilării benzenului cu clorură de alil, profesorul Neniţescu constată că, alături de 1,2- difenilpropan şi *n*-propilbenzen, rezultă *9,10*-dietilantracen, **28** [22,23]. Pentru explicarea faptelor experimentale se propune o schemă de reacţie, în care se presupune intermediar 1-clor-1-fenilpropanul, **26** şi *9,10*-dietil-*9,10*-dihidroantracenul, **27**, care, într-o reacţie ulterioară, funcţionează, primul ca acceptor, al doilea, ca donator de ioni de hidrură:



Prin analogie cu tetralina, la acilarea 9,10-dihidroantracenului, **30**, ar fi trebuit să se obţină 2-acil-

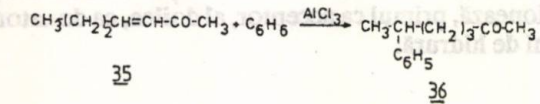
9,10-dihidroantracen, dar, surprinzător, produsul reacției este 9-acilantracenul, **33**. Pentru explicarea acestei comportări ciudate a fost propus un mecanism, a cărui primă etapă îl constituie tot un transfer intermolecular de hidrură cu generare de antracen și aldehidă. Această reacție, limitată ca proporție, inițiază un lanț de reacții, în care transferul de hidrură are loc direct de la dihidroantracen la carbocationul **32**:



30 **31** **32** **33** **34**

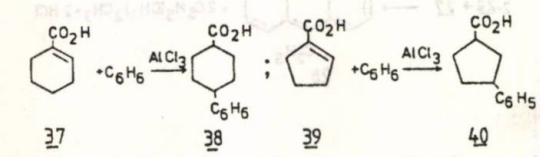
Un domeniu vast abordat de profesorul Nenițescu a fost acela al alchilărilor de tip Friedel-Crafts ale nucleelor aromatice. Lucrările sale se referă atît la alchilarea propriu-zisă, cît și la transformările, pe care le suferă agentul de alchilare, intermediarul carbocationic sau produșii de alchilare.

Într-una din primele sale lucrări, datînd din 1935, profesorul Nenițescu constată că alchilînd benzen cu cetone α,β-nesaturate, substituția nu are loc la nici unul dintre atomii dublei legături, el legîndu-se de penultimul atom al catenei în raport cu grupa carbonil [24]:



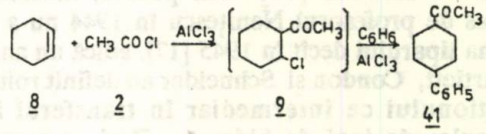
35 **36**

O comportare asemănătoare a fost semnalată și pentru acizii α,β-nesaturați [25,26].



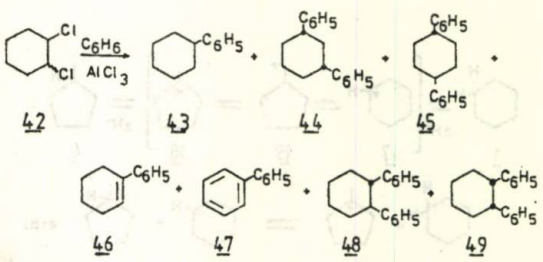
37 **38** **39** **40**

S-a arătat că adiția clorurii de acetil la ciclohexenă conduce la produsul de adiție 1,2, respectiv, clorcetona **9**. În mod normal, alchilarea benzenului cu acest clor-derivat ar trebui să dea 1-acetil-2-fenilciclohexan. Cînd reacția ciclohexanului cu clorură de acetil are loc în benzen, în prezență de clorură de aluminiu, se obține 1-acetil-4-fenilciclohexan, **41** [24].



8 **2** **9** **41**

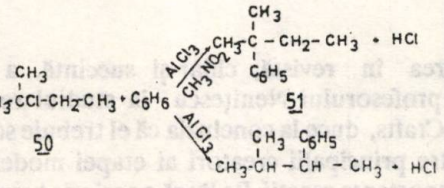
Nu numai grupele carbonil sau carboxil au un efect de îndepărtare a centrului de reacție din poziția inițială, ci și grupe alcoxi [27], sau chiar atomi de halogen. În urma reacției 1,2-dibromciclohexanului cu benzen, în prezență de clorură de aluminiu, se formează, alături de o cantitate de fenilciclohexan, 1,3- și 1,4-difenilciclohexan [28,29]. Obținerea 1,3- și 1,4- dibromciclohexanului, în absența benzenului [30], a făcut pe autori să presupună că aceștia ar fi intermediari în reacția menționată. Reluarea ulterioară a acestor lucrări, de data aceasta cu metode fizice de analiză accesibile la nivelul anilor '70 [31], a arătat că reacția este mult mai complexă și este dependentă de izomerul folosit ca materie primă ca și de timpul de reacție. Astfel, produșii majoritari sînt fenilciclohexanul, **43**, *cis*-1,3- și *trans*-1,2-difenilciclohexanii, **44** și **45**. Restul produșilor nu depășesc, fiecare, cîteva procente. După cum se observă, o proporție mare de derivat halogenat ia calea unei dehalogenări reductive însoțită de substituirea cu fenil a celui de-al doilea atom de halogen. Natura și repartiția produșilor poate fi explicată prin apariția intermediară a unor carbocationi, eventual stabilizați ca ioni de cloroniu sau fenoniu, și o concurență între migrări intramoleculare de ioni de hidrură în acești intermediari și reacția electrofilă a acestora cu nucleul aromatic [31]. Cu creșterea timpului de reacție apar izomerizări ale difenilciclohexanilor obținuți.



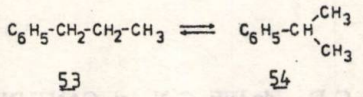
42 **43** **44** **45**

46 **47** **48** **49**

Produşii reacţiei menţionate pot fi consideraţi ca rezultatul unei concurenţe între un control cinetic şi unul termodinamic. În lucrările sale, profesorul Nenițescu a arătat că, în timp ce izomerizarea agentului de alchilare este o reacţie controlată cinetic, cea care are loc în arilalcanii rezultaţi se supune controlului termodinamic [33-35]. Primul tip de izomerizare are loc în absenţa apei şi conduce la izomerul cel mai puţin stabil, în timp ce controlul termodinamic are loc doar în prezenţa urmelor de apă. În felul acesta au fost clarificate şi unele anomalii observate de-a lungul timpului în reacţiile de alchilare aromatică, de exemplu faptul că produsul fenilat nu provine totdeauna din carbocationul cel mai stabil, ca în următoarele transformări [26]:

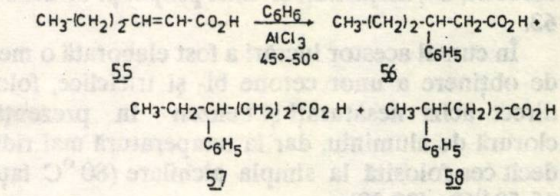


Un alt exemplu în acest sens îl constituie izomerizarea *i*-propilbenzenului (în prezenţa urmelor de apă), care s-a stabilit că este o reacţie de echilibru controlată termodinamic [32]:



În aceste cazuri din urmă este vorba de o reacţie înlănţuită, care este iniţiată de extracţia unui ion de hidrură, cu generarea unui carbocation, în care au loc o serie de migrări de hidrură, de grupe alchil (în speţă, metil) sau de aril. Rolul de iniţiator este jucat de urme de acid protonic, complex, tare H^+ [H O Al Cl_3]$^-$, format din catalizator şi cocatalizator.

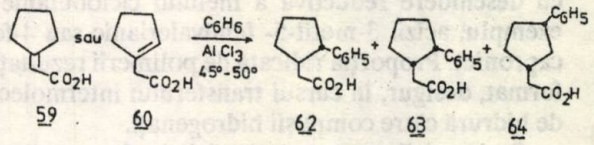
Obţinerea unui singur produs în reacţia benzenului cu derivaţi α,β-nesaturaţi a părut surprinzătoare în lumina teoriei privind controlul termodinamic asupra produşilor de reacţie. Pornind de la această premiză, în 1966 a fost reluat studiul reacţiei acidului 2-hexenoic cu benzenul [37]. Beneficiind de data aceasta de metode moderne de analiză, s-a constatat că efectuînd reacţia în prezenţă de clorură de aluminiu la 45-50 °C, se obţin trei acizi fenilcapronici, **56**, **57** şi **58**:



Desigur, într-o primă etapă are loc protonarea dublei legături. Formarea celor 3 acizi fenilaţi este rezultatul unei concurenţe între transferul intramolecular de hidrură şi substituţia electrofilă a nucleului aromatic cu carbocationii rezultaţi ca intermediari. Obţinerea iniţială a unui singur acid fenilat, care, apoi, se izomerizează a fost exclusă prin argumente experimentale.

Bazaţi pe cunoştinţele acumulate, colaboratorii profesorului Nenițescu au continuat şi extins studiul alchilării benzenului cu acizi α,β-nesaturaţi. Astfel, repetînd reacţia cu acidul 2-hexenoic şi folosind clorură de aluminiu moderată cu nitrometan s- a constatat că alchilarea nu are loc, în schimb acidul 3-metil-2- pentenoic, în aceleaşi condiţii, reacţionează cu benzenul [38]. Se acreditează, în acest fel, ideea că pentru ca reacţia să aibă loc, este necesar ca în prima etapă să se genereze un carbocation cu o anumită stabilitate (în ultimul caz un ion terţiar).

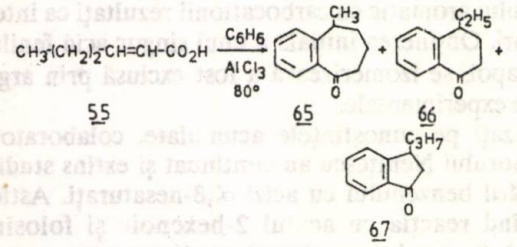
Acizii α,β-nesaturaţi cu inel ciclopentanic, acizii 1 şi 2-ciclopentenilacetici şi ciclopentilidenacetic, **59**, **60**,**61** au constituit un alt tip de agent de alchilare studiat [39,40]. S-a constatat că la temperatură moderată (45-50 °C) reacţia este regio şi stereospecifică, obţinîndu-se doar acizii *trans*- şi *cis* -2- fenilciclopentilacetici, **62** şi **63** (ultimul într-o proporţie foarte mică) şi acidul *cis*-3-fenilciclopentilacetic, **64**:



Formarea iniţială a acidului **64**, care să se izomerizeze apoi la **62** şi **63**, dacă se produce cumva, explică doar parţial formarea ultimilor doi acizi (fapt dovedit experimental). În timp ce izomerul **64** este cel mai stabil termodinamic, izomerul **62** se obţine dintr-un carbocation stabilizat printr-o participare de tip lactoid a grupei carboxil, aflată într-o poziţie deosebit de

favorabilă participării la centrul carbocationic. Lucrînd cu clorură de aluminiu moderată cu nitrometan sau clorură ferică, s-a obținut într-o proporție de aproape 40% lactona acidului 2-hidroxiciclopentilacetic, alături de acidul *cis-3*- fenilciclopentilacetic, **64**, majoritar, și mici proporții de acizi **62** și **63**.

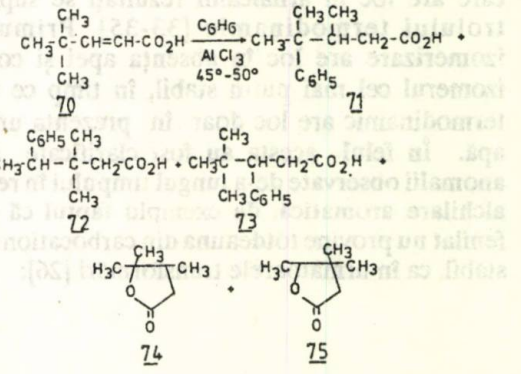
În cursul acestor lucrări a fost elaborată o metodă de obținere a unor cetone bi- și triciclice, folosind direct acizi nesaturați și benzen în prezență de clorură de aluminiu, dar la temperatură mai ridicată decît cea folosită la simpla alchilare (80 °C față de 45-50 °C), [37,39]:



55 **65** **66** **67**

Studiile au fost extinse apoi la acizii indenil- și indenilidenacetici [41], la acidul 2-ciclopentilacrilic [42] și la acizii ciclohexiliden- și ciclohexenilacetici [43], cu rezultate similare celor descrise pentru acizii cu ciclul de 5 atomi de carbon. O mențiune trebuie totuși, făcută pentru comportarea acidului ciclobutilidenacetic [44]. În acest caz, pe lîngă o proporție redusă de produs normal de alchilare, acidul *trans*-2-fenilciclobutilacetic (chiar și acesta doar circa 15%), se obțin, majoritar, produșii de alchilare cu deschidere reductivă a inelului ciclobutanic (de exemplu, acizii 3-metil-5- fenilvalerianic sau 4-fenilcapronic). Proporția ridicată de polimerii rezultați s-a format, desigur, în cursul transferului intermolecular de hidrură către compușii hidrogenați.

Seria acizilor nesaturați aciclici a fost continuată, studiindu- se reacțiile acidului 4-metil-2-pentenoic [45] și terț- butilacrilic [46]. Acești acizi constituie cazuri mai complicate, în sensul că aici apar și migrări intramoleculare de grupe alchil. De exemplu, în cazul acidului terț-butilacrilic, **70**, proporția de produs rezultat dintr-o alchilare directă nu depășește cîteva procente, produsul major fiind acidul **71**. În acest caz se formează inițial o lactonă **74** (și urme de **75**) a cărei proporție scade în timp (de la circa 30% cît a fost inițial). Această lactonă poate explica formarea acidului **71** ca produs majoritar cu toate că el nu este cel mai stabil termodinamic:



70 **71** **72** **73** **74** **75**

Trecerea în revistă, chiar și succintă, a contribuției profesorului Nenițescu la studiul reacției Friedel - Crafts, duce la concluzia că el trebuie socotit unul dintre principalii creatori ai etapei moderne a acestei importante reacții. Pe lîngă o serie de lucrări de valoare în sinteza organică,cu deosebita sa receptivitate la nou,el a reușit să introducă și să susțină noțiuni teoretice,care au jucat un rol esențial în elucidarea mecanismului atît de complicat al reacției Friedel - Crafts. O recunoaștere a acestui fapt o constituie și colaborarea sa de prestigiu la editarea unor monografii,care tratează direct [47] sau indirect [23] această reacție.

Bibliografie

1. NENIȚESCU, C.,D., de BIE, C.,N., și CANTUNIARI, I., Revista Antigaz, nr. 7 - 9, 1930, p. 1
2. NENIȚESCU, C.,D. și IONESCU, C.,N., Liebigs Ann. Chem., 1931, p. 189, 491
3. NENIȚESCU, C.,D. și CHICOȘ,I., Ber.Dtsch.Chem. Ges., **66**, 1933, p. 969
4. NENIȚESCU, C.,D. și CANTUNIARI, I., ibid., **65**, 1932, p. 807
5. NENIȚESCU, C.,D. și CHICOȘ, I.,ibid., **68**, 1935, p.1584
6. NENIȚESCU, C.,D. și CANTUNIARI, I., ibid., **65**, 1932, p. 1449
7. NENIȚESCU, C.,D. și CANTUNIARI, I., Liebigs Ann. Chem., **510**, 1934, p. 269
8. NENIȚESCU, C., D., CIORĂNESCU, E. și CANTUNIARI, I., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **70**, 1937, p.277
9. NENIȚESCU, C., D. și CIORĂNESCU, E., ibid., **69**, 1936, p. 1820
10. NENIȚESCU, C., D., POGANI, I., MIHAI, G., Studii cercetări Chim., **6**, 1958, p. 375

11. NENIŢESCU, C., D., CIORĂNESCU, E. şi PRZEMETSKI, V., Ber., Dtsch.Chem.Ges., **73**, 1940, p. 313
12. NENIŢESCU, C., D. şi PRZEMETSKI, V., ibid., **74**, 1941, p. 676
13. NENIŢESCU, C., D., CIORĂNESCU, E. şi MAICAN, M., ibid., **74**, 1941, p. 687
14. NENIŢESCU, C., D. şi CIORĂNESCU, E., ibid., **75**, 1942, p. 1765
15. HOPFF, H., NENIŢESCU, C., D., ISĂCESCU, D şi CANTUNIARI, I., ibid., **69**, 1936, p. 2244
16. NENIŢESCU, C., D. şi DRĂGAN, A., ibid., **66**, 1933, p. 1892
17. NENIŢESCU, C., D., Acad. Roum. Bull. section scientifique, **XXVII**, 1945,p.1
18. NENIŢESCU, C., D. şi CANTUNIARI, I., Ber.Dtsch. Chem. Ges., **66**, 1933, p. 1097
19. NENIŢESCU, C., D., AVRAM, M. şi SLIAM, E., Bull. Soc. Chim. France, 1955, p. 1266
20. BALABAN, A., T. şi NENIŢESCU, C., D., Liebigs Ann. Chem., **625**, 1959, p. 66
21. BALABAN, A., T. şi NENIŢESCU, C., D., ibid., **625**, 1959, p. 74
22. NENIŢESCU, C., D. şi ISĂCESCU, D., Ber.Dtsch.Chem.Ges., **66**, 1933, p. 1100
23. NENIŢESCU, C., D., Carbonium Ions, Eds. G. A. Olah and P. von E. Schleyer, Intescience, **II**, 1970, p. 463
24. NENIŢESCU, C., D. şi GAVĂT, I., Liebigs Ann. Chem., **519**, 1935, p. 260.
25. NENIŢESCU, C., D. şi GAVĂT, I., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **70**, 1937, p. 1883.
26. NENIŢESCU, C., D. şi GLATZ, A.,M., Bull. Soc. Chim. France, 1951, p. 218.
27. NENIŢESCU, C.,D. şi PRZEMETZKI, V., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **69**, 1936, p. 2706.
28. NENIŢESCU, C., D. şi CURCĂNEANU, D., ibid., **70**, 1937, p. 346.
29. NENIŢESCU, C., D. şi CURCĂNEANU, D., Bull. Soc. Chim. Rom., (II), **1**, 1939, p.125.
30. NENIŢESCU, C., D. şi DINULESCU, I., G., Studii Cercetări Chim., **7**, 1959, p. 7.
31. GLATZ, A., M., RĂZUŞ, A., C., BADEA, F. şi NENIŢESCU, C.,D., Rev.Roum.Chim., **17**, 1972, p. 1735.
32. NENIŢESCU, C., D., NECŞOIU, I., GLATZ, A.,M. şi ZALMAN, M., Chem.Ber., **92**, 1959, p. 10.
33. NENIŢESCU, C., D., Experientia, **16**, 1960, p. 332.
34. NENIŢESCU, C., D., Rev. Chim. Acad. R.P.R., **7**, 1962, p. 349.
35. NENIŢESCU, C., D., Rev. Roum. Chim., **9**, 1964, p. 5.
36. SCHMERLING, L. şi WEST, P., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 1917.
37. GLATZ, A., M., RĂZUŞ, A., C. şi NENIŢESCU, C., D., Rev. Roum. Chim., **11**, 1966, p. 555.
38. RĂZUŞ, A., C., NAE, S., BÎRZAN, L. şi ARVAY, Zs., ibid., in press.
39. GLATZ, A.,M., BADEA, F. şi NENIŢESCU, C., D., ibid., **16**, 1971, p. 1567.
40. RĂZUŞ,A.,C., ARVAY, Zs., HANEŞ, A. şi GLATZ, A., M., ibid., **21**, 1976, p. 727.
41. RĂZUŞ, A., C., CHIRALEU, F. şi GLATZ, A., M., ibid., **20**, 1975, p. 781.
42. GLATZ ,A., M., WERTHEIMER, V. şi BADEA, F., ibid., **19**, 1974, p. 87.
43. DRĂGUŢAN, V., TĂNESCU, L. şi GLATZ, A.,M., ibid., **22**, 1977, p. 1045.
44. GLATZ, A., M., RĂZUŞ, A., C., ELIAN, M. şi NENIŢESCU, C., D., ibid., **16**, 1971, p. 1579.
45. RĂZUŞ, A.,C., ARVAY, Zs. şi GLATZ, A., M., ibid., **23**, 1978, p. 753.
46. RĂZUŞ, A.,C., ARVAY, Zs. şi GLATZ, A., M., ibid., **27**, 1982, p. 423.
47. NENIŢESCU, C., D. şi BALABAN, A., T., Friedel and Crafts and Related Reactions, Edt. G.A. Olah, Interscience, 1964, p. 1033.

FLORIN BADEA

Contribuţia lui Nenițescu şi a şcolii sale în studiul reacţiilor de solvoliză

C. Z. : 547.751 / 753

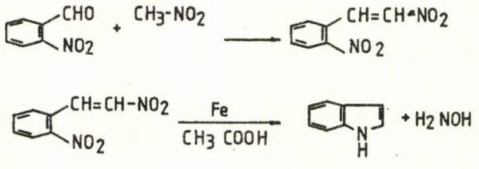
It is considered that Nenitzescu's personality in organic chemistry is determined by the print he left in any field he made researches. As an example, the solvolyses of 2,2-diarylethyl arenesulphonates is discussed. It is considered that Nenitzescu discussed the first clear example of the kinetic vs thermodynamic control in solvolyses and discovered an interesting exception in the behaviour of 2,2-diarylethyl derivatives in unimolecular solvolysis

Personalitatea celui care a fost profesorul Costin D. Nenițescu este cunoscută în ţară în special prin tratatele sale de Chimie Organică şi de Chimie Generală, tratate care, la 22 de ani de la dispariţia sa ne sînt la fel de utile şi de neînlocuit ca şi în momentul publicării lor. Pe plan internaţional, numele său este legat de multe reacţii care-i poartă numele [1] (Reacţia Nenițescu de sinteză a indolilor [2], Reacţia Nenițescu de sinteză a 5-hidroxiindolilor [3], Reacţia Nenițescu de acilare reductivă a cicloalchenelor [4]), (schema 1), de substanţe (Hidrocarbura Nenițescu, 1), iar în numeroase tratate apărute în străinătate [5], numele lui Nenițescu este legat de anumite domenii importante din cercetarea şi tehnologia chimică (de exemplu izomerizarea hidrocarburilor cu clorură de aluminiu [6]). O personalitate ştiinţifică de talia lui Nenițescu a lăsat urme in toate domeniile chimiei pe care le-a abordat, chiar dacă aceste urme nu au fost recunoscute ca aparţinînd acestuia şi nu neapărat din rea voinţa.

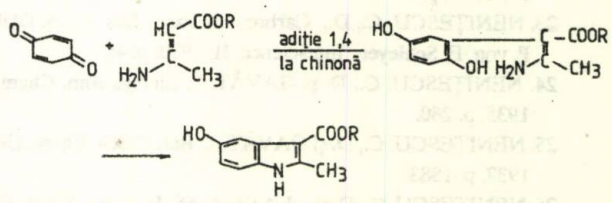
Schema 1

Reacţii care poartă numele lui Nenițescu.

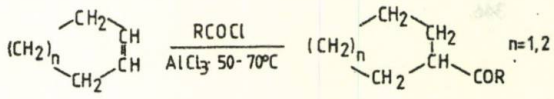
1. Reacţia Nenițescu de preparare a indolului



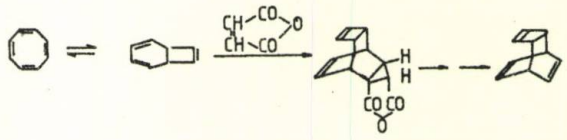
2. Reacţia Nenițescu de preparare a 5-hidroxiindolilor



3. Reacţia Nenițescu de acilare reductivă



4. Obţinerea hidrocarburii Nenițescu (1):



Despre un astfel de domeniu, în care, în acest domeniu există amprenta omului de ştiinţă român, fără însă să fie denumită ca atare, va fi vorba în cele ce urmează.

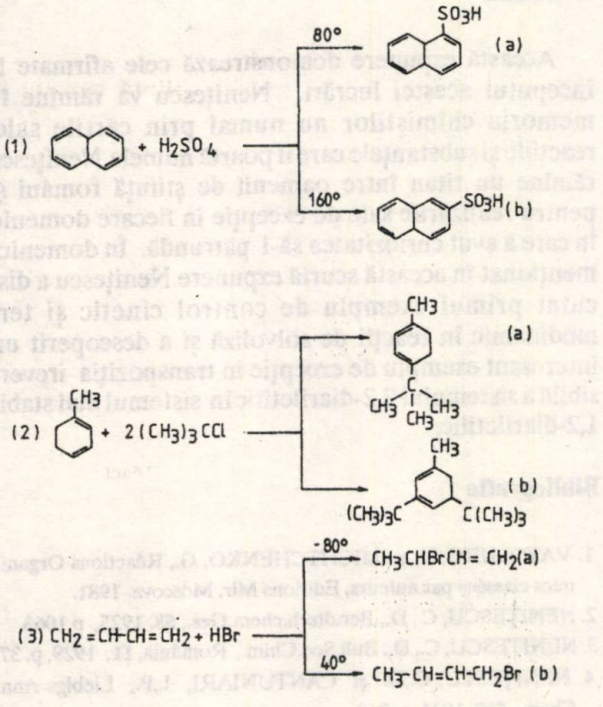
Prof. dr. ing. FLORIN BADEA, Institutul Politehnic Bucuresti, Facultatea de Chimie Industrială

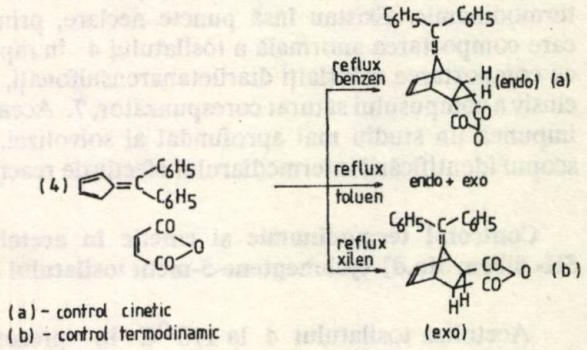
Controlul cinetic şi controlul termodinamic în reacţii organice

În reacţiile reversibile, în care există posibilitatea formării mai multor produşi de reacţie, prin schimbarea condiţiilor de lucru, de cele mai multe ori temperatura şi durata, se pot obţine selectiv numai unii dintre aceştia. La temperatură mai înaltă şi la timp mai îndelungat rezultă produsul termodinamic cel mai stabil dintre produşii de reacţie posibili; la timpi scurţi de reacţie şi temperatură joasă se formează produşii pentru care viteza de formare este cea mai mare. Se vorbeşte de controlul cinetic şi termodinamic al reacţiilor chimice. Multe din exemplele controlului reactivităţii, respectiv stabilităţii, sînt oferite de reacţiile de substituţie aromatică (schema 2). Astfel, sulfonarea compuşilor aromatici la temperaturi joase sau înalte are numeroase aplicaţii în tehnologia chimică [7], iar aplicarea controlului termodinamic este deseori folosit în alchilarea Friedel-Crafts a compuşilor aromatici [8], (reacţia (2) din schema 2). Reversibilitatea adiţiei halogenilor la diene determină ca adiţia să decurgă diferit la temperatură mai joasă decît la temperatură mai ridicată [8a], (reactia (3), schema 2). Un exemplu cunoscut este sinteza Diels-Alder care, cu diene ciclice decurge *endo* la temperatură joasă şi *exo* la temperatură înaltă [9].

Schema 2

Exemple de reacţii decurgînd prin control cinetic sau termodinamic





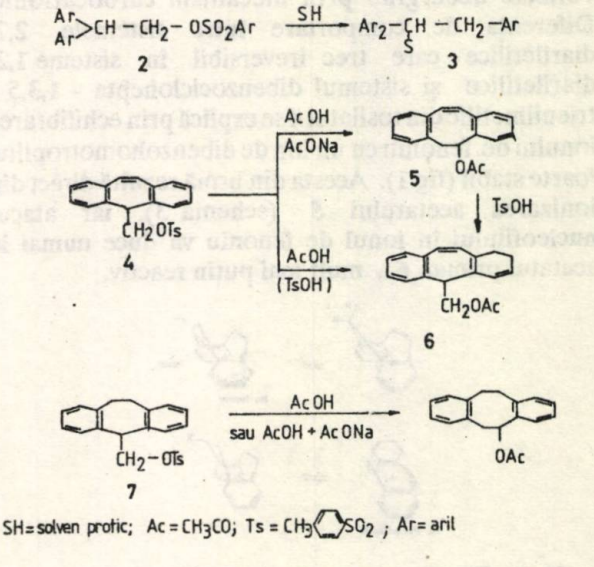
Pînă în anii '60 nu se cunoştea nici un exemplu de reacţie de solvoliză guvernată de reactivitatea sau stabilitatea produsului de solvoliză.

Solvoliza arensulfonaţilor de 2,2-diariletil

Se stabilise de mai multă vreme ca 2,2-diariletil-arensulfonaţii se transpun la solvoliză în derivaţi de 1,2- diariletanol, motorul acestei rearanjări fiind pe de o parte participarea fenilului vecin (ruta fenoniu) şi formarea unui cation benzilic secundar [10],(schema 3). A apărut astfel foarte normal că în solvoliza tosilatului **4**, asemănător arensulfonaţilor **2**, să se obţină produsul de lărgire de ciclu **5** la acetoliza tamponată a acestuia. În mod cu totul surprinzător, în acetoliza netamponată se obţine acetatul netranspus **6**, [11]. Tosilatul saturatcorespunzător tosilatului nesaturat **4** prin tratare cu acid toluenic sulfonic în acid acetic formează acetatul netranspus **6** (schema 3):

Schema 3

Solvoliza arensulfonaţilor de 2,2-diariletil



SH = solven protic; Ac = CH_3CO; Ts = $CH_3C_6H_4SO_2$; Ar = aril

Este clar că în cazul tosilatului **4** produşii de reacţie sînt fie de control cinetic (**5**) fie de control termodinamic. Existau însă puncte neclare, printre care comportarea anormală a tosilatului **4** în raport cu comportarea celorlalţi diariletanarensulfonaţi, inclusiv a compusului saturat corespunzător, **7**. Aceasta impunea un studiu mai aprofundat al solvolizei, în scopul identificării intermediarului efectiv de reacţie.

Controlul termodinamic şi cinetic în acetoliza 5H- dibenzo[a,d]-cycloheptene-5-metil tosilatului (4)

Acetoliza tosilatului **4** la 110 °C în prezenţă de acetat de sodiu drept tampon, decurge după o cinetică riguros de ordinul întîi, constanta de viteză observată [12] avînd valoarea $k_1 = 3{,}2\ 10^{-5}\ s^{-1}$. În acetoliza netamponată, constantele k_1 descresc cu conversia de la circa $2{,}95\ 10^{-5}\ s^{-1}$ (5% conversie) la $1{,}0\ 10^{-5}\ s^{-1}$ (93% conversie). S-a admis că în primele stadii ale reacţiei, procesul este sub control cinetic. Pe măsură însă ce reacţia avansează, se acumulează acid toluen sulfonic (TsOH), un acid puternic permiţînd reionizarea acetatului format:

$$R\text{-}OAc + TsOH \rightleftharpoons R\text{-}\overset{\overset{+}{|}}{O}\text{-}Ac \rightleftharpoons R^{+} + HO\text{-}Ac$$
$$\qquad\qquad H \qquad\quad TsO^{-} \qquad TsO^{-}$$

Într-adevăr, extrapolarea la timpul t_o a valorilor k_1 a dus la mărirea extrapolată $k_{1,o} = 3{,}18\ 10^{-5}$, practic identică cu valoarea determinată în acetoliza tamponată. Mai mult, dacă se adaugă de la început un exces de acid toluen sulfonic, reacţia devine riguros de ordinul întîi, constantele de viteză nu descresc cu conversia şi au valoarea $k_T = 1{,}56\ 10^{-5}\ s^{-1}$. Solvoliza tosilatului **4** a constituit primul exemplu clar menţionat în literatură privind dualitatea controlului în determinarea naturii produşilor de reacţie în solvolizele decurgînd prin mecanism carbocationic. Diferenţa de comportare între sistemele 2,2-diariletilice care trec ireversibil în sisteme 1,2-diariletilice şi sistemul dibenzociclohepta - 1,3,5 - trienilmetilic din tosilatul **4** se explică prin echilibrarea ionului de fenoniu cu un ion de dibenzohomotropiliu, foarte stabil (fig.1). Acesta din urmă rezultă direct din ionizarea acetatului **5** (schema 3), iar atacul nucleofilului în ionul de fenoniu va duce numai la acetatul primar **6** , mult mai puţin reactiv.

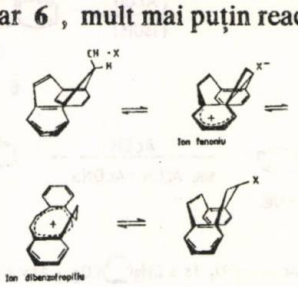
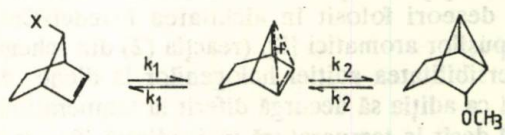


Fig. 1 Transformarea reversibilă a 5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-i-metilderivaţilor în derivaţi de 5,6-dihidro-dibenzo [a,e]cicloocten-5-il

Scurtă vreme după această descoperire, s-au făcut numeroase observaţii similare, unele chiar în colectivele de cercetare create de Neniţescu. Fie menţionat numai un exemplu descris de Winstein şi colaboratorii [13,14], la puţin timp după publicarea rezultatelor preliminare privind acetoliza tosilatului **4** . Metanoliza tosilatului de 7-anti-norbornenil (schema 4) duce fie la eterul netranspus (control termodinamic), fie la eterul policiclic transpus (control cinetic). Controlul cinetic se stabileşte în condiţii tamponate, controlul termodinamic este observat în metanolul pur. Asemănarea dintre observaţia lui Neniţescu şi cea a lui Winstein este evidentă [15].

Schema 4

Solvoliza tosilatului de 7-anti-norbornenil (8) în mediu tamponat şi netamponat (după Winstein şi colaboratorii [13,14])



8; X = OTs 10 11
9; X = OCH_3

În CH_3OH pur (cu acumulare de TsOH) rezultă **9** (produs de control termodinamic). În CH_3OH tamponat rezultă **11** (produs de control cinetic).

Concluzii

Această expunere demonstrează cele afirmate la începutul acestei lucrări. Neniţescu va rămîne în memoria chimiştilor nu numai prin cărţile sale, reacţiile şi substanţele care îi poartă numele.Neniţescu rămîne un titan între oamenii de ştiinţă români şi pentru realizările sale de excepţie în fiecare domeniu în care a avut curiozitatea să-l pătrundă. În domeniul menţionat în această scurtă expunere Neniţescu a discutat primul exemplu de control cinetic şi termodinamic în reacţii de solvoliză şi a descoperit un interesant exemplu de excepţie în transpoziţia ireversibilă a sistemului 2,2-diariletilic în sistemul mai stabil 1,2-diariletilic.

Bibliografie

1. VATSOURO, K. şi MICHTCHENKO, G., Réactions Organiques classées par auteurs, Editions Mir, Moscova, 1981.
2. NENIŢESCU, C., D., Ber.dtsch.chem.Ges., **58**, 1925, p.1063
3. NENIŢESCU, C., D., Bull.Soc.Chim., România, **11**, 1929, p. 37
4. NENIŢESCU, C.,D. şi CANTUNIARI, I.,P., Liebigs Ann. Chem., **510**, 1934, p. 269

5. MARCH,J.,Advanced OrganicChemistry, Reactions Mecanisms and Structure, 3rd ed., Wiley, 1985, p. 484, 537, 732, 1050, 1079, 1080
6. NENIŢESCU, C., D. şi CANTUNIARI, I., Ber. dtsch. chem. Ges., **66**, 1933, p. 1097, NENIŢESCU, C., D., AVRAM, M. şi SLIAM, E., Bull Soc.Chim.France, 1955, p. 1266; NENITZESCU, C., D., Carbonium Ions, Ed.Interscience, 2, 1969, p. 463
7. FIERZ, H., E. şi WEISSENBACH, P., Helv.Chim.Acta, **3**, 1920, p. 312
8. CAPELLER, R., Helv. Chim. Acta, **11**, 1924, p. 168; CARPENTER, W., M., EASTER, J., Org. Chem. **19**, 1954, p. 87; Mc CAULAY, D., A., LIEN, A., P. şi LAUNER, P., J., J. Amer. Chem.Soc., **76**, 1954, p. 2354
8a. BURTON, H. şi INGOLD, C., K., J.Chem.Soc., **1928**, p. 910; de la MARE, B., P., D., HUGHES, E., D. şi INGOLD, C., K., J.Chem Soc., **1948**, p. 17
9. ALDER, K. şi STEIN, G., Liebigs Ann.Chem, **504**, 1933, p. 222
10. KHARASCH, M., S. şi CLAPP, H., G., J.Org.Chem., **3**, 1938-9; KHARASCH, M., S. şi MAYO, F., R., ibid., **5**, 1940, p. 376; WINSTEIN, S., MORSE, B., K., K., GRUNWALD, E., SCHREIBER, K., C., şi CORSE, J., J.Amer.Chem.Soc., **74**, 1952, p. 113
11. CIORANESCU, E., BUCUR, A., ELIAN, M., BANCIU, M., VOICU, M. şi NENIŢESCU, C., D., Tetrahedron Letters, **1964**, p. 3835; Rev Roum Chimie, **10**, 1965, p. 161
12. VOICU, M. şi BADEA, F., Rev.Roum Chimie, **17**, 1972, p. 1551
13. WINSTEIN, S. şi KOSOWER, S ., J.Amer.Chem.Soc., **81**, 1959, p. 4399
14. DIAZ, A., BROOKHART, M. şi WINSTEIN, S., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 4399
15. În lucrarea cu Kosower [13], Winstein nu a realizat intervenţia controlului cinetic şi termodinamic în solvoliză. El revine asupra rezultatelor mai vechi [14] după ce ia cunoştiinţă de rezultatele obţinute de Neniţescu şi colaboratorii săi [11].

ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS

Amsterdam *and* New York

Pervaporation Membrane Separation Processes

edited by **R.Y.M. Huang,** *Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ont., Canada*

(Membrane Science and Technology, 1)

1991 540 pages
Price: US$ 168.50 / Dfl. 295.00
ISBN 0-444-88227-8

Covered here are the various aspects of pervaporation: theory and principles, separation characteristics, sorption and diffusion, thermodynamics and evaluation of polymer materials for membranes, as well as plant design and optimization. The book also includes interesting new material on the synthesis of novel copolymer membranes with very high separation potential and future implications for the pervaporation separation of biological sytstems and its applications in the exciting field of biochemical engineering. Special attention is paid to industrial research and applications of pervaporation membranes and plant operations involving new pervaporation processes.

The book also includes a chapter dealing with the development of vapour permeation for industrial applications, which is a new variant of liquid pervaporation processes.

Contents:
Chapter 1. Introduction to Pervaporation *(J. Néel).* **Chapter 2.** Separation and Characteristics of Pervaporation Membrane Separation Processes *(R.Y.M. Huang, J.W. Rhim).* **Chapter 3.** Engineering Aspects of Pervaporation: Calculation of Transport Resistances, Module Optimization and Plant Design *(R. Rautenbach, C. Herion and U. Meyer-Blumenroth).* **Chapter 4.** Thermodynamic Principles of Pervaporation *(M.H.V. Mulder).* **Chapter 5.** Estimation and Evaluation of Polymeric Materials for Pervaporation Membranes *(G.H. Koops and C.A. Smolders).* **Chapter 6.** Sorption and Diffusion in Pervaporation Membranes *(A. Heintz, H. Funke and R.N. Lichtenhaler).* **Chapter 7.** Synthesis of Novel Copolymer Membranes for Pervaporation *(T. Shimidzu and M. Yoshikawa).* **Chapter 8.** Pervaporation in Biotechnology *(H. Strathmann and W. Gudernatsch).* **Chapter 9.** Recent Progress in Pervaporation Membranes for Water/Ethanol Separation *(Y. Maeda and M. Kai).* **Chapter 10.** Selective Pervaporation of Organics from Water *(K.W. Böddeker and G. Bengtson).* **Chapter 11.** Plasma Grafted Pervaporation Membranes *(T. Hirotsu).* **Chapter 12.** Pervaporation Membrane Plant. Industrial Experience and Plant Design in Japan *(T. Asada).* **Chapter 13.** Development of Vapour Permeation for Industrial Application *(U.H.F. Sander).* Subject Index.

Send your order to your bookseller or
ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS
P.O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands

Distributor in the U.S.A. and Canada:
ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING CO., INC.
P.O. Box 882, Madison Square Station, New York, NY 10159

ILIE G. DINULESCU

Cercetări ale profesorului C. D. Nenițescu în domeniul ciclobutadienei

C. Z.: 547.592.2

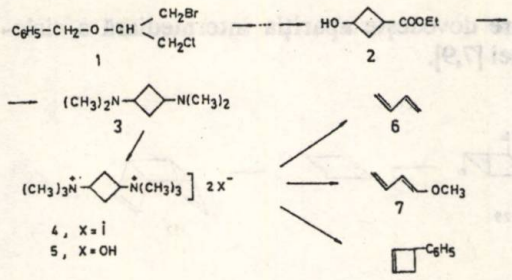
Some important results obtained by Professor C. D. Nenitzescu in order to sinthesize cyclobutadiene are presented.

În anii cînd profesorul Nenițescu a pornit la explorarea domeniului "ciclobutadienei", o culme învăluită în negura nesiguranței, nu se cunoșteau nici căi de acces, nici date despre himericul obiectiv. A pornit însă cu curajul exploratorului, avînd ca singur suport un mare bagaj de idei. "Explorarea necunoscutului poate da un sens vieții, cel puțin a dat un sens vieții mele", a spus profesorul Nenițescu unui ziarist, cu cîteva săptămîni înainte de moartea sa. Pentru C. D. Nenițescu căutarea noului făcea parte însăși din viață!

Invitat în anul 1968 la celebra Universitate Harvard din Statele Unite ale Americii să țină conferința anuală Max Tischler, alege ca subiect "Problema ciclobutadienei". Se împliniseră 15 ani de cînd începuse să caute cu curaj și entuziasm metode pentru obținerea acestui compus, a cărui posibilitate de existență era contestată, la acea epocă, de teoriile clasice și de nereușita încercărilor experimentale mai vechi. Deși se acumulase între timp un bogat material experimental, referindu-se la stadiul la care s-a ajuns spunea: "nici o ciclobutadienă nu a fost încă izolată și caracterizată direct, deși existența acestei diene ciclice este dovedită. În mod firesc se pune deci întrebarea: de ce atîtea eforturi?". C.D. Nenițescu răspunde la această întrebare citîndu-l pe marele alpinist Mallory, care, fiind întrebat de ce încearcă să escaladeze Everestul, a răspuns: "pentru că există!". "Dar, conchide el, ciclobutadiena poate că nici nu există! Este adevărat că Mallory și-a pierdut viața pe Everest pe cînd noi, mergînd pe pămînt, ne pierdem poate numai timpul!". Gluma a distrat auditoriul! C.D.Nenițescu și-a permis acest joc de cuvinte tocmai pentru că nu putea fi bănuit că își pierde timpul. Lucrările sale de pionierat și contribuția lui în acest domeniu erau deja bine cunoscute. În anul 1970 profesorul R. Pettit, un cercetător remarcabil din domeniul ciclobutadienei, scria: "... dintre toate încercările ...numai metoda utilizată de C.D.Nenițescu poate fi considerată ca un succes".

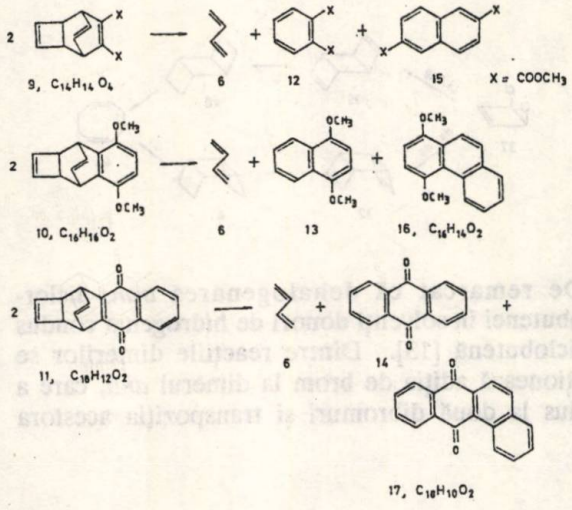
Dr. ing. ILIE G. DINULESCU, Academia Română, Institutul de Chimie Organică, "C. D. Nenițescu" - București

Lucrările profesorului Nenițescu despre ciclobutadienă au ca obiect principal cercetarea ciclobutadienei nesubstituite. Cînd a început cercetările în acest domeniu, era condus de ideea că și o cunoaștere exactă a produșilor de stabilizare a ciclobutadienei va aduce informații prețioase asupra proprietăților chimice ale acestei molecule, chiar dacă izolarea ciclobutadienei nu ar fi fost posibilă cu mijloacele de care dispunea. Sinteza ciclobutadienei a fost încercată pe numeroase căi: eliminarea de HX (X=Cl, Br, R_3N^+) cu baze, eliminare de halogeni cu metale, descompunerea termică a aducților obținuți din ciclooctatetraenă și ciclodimerizarea acetilenelor sub acțiunea metalelor tranziționale. După aproape 40 de ani de la experiența clasică a lui Willstätter de dehidrohalogenare a 1,2-dibrom-ciclobutanului, care a dus la acetilenă, au mai fost descrise în literatură două căi, ambele lipsite de succes, prin care s-a încercat să se obțină ciclobutadiena: degradarea Hoffmann a bazei dicuaternare a 1,2-diamino-ciclobutanului (Buchmann, 1942) și descompunerea termică a unor aducți dien ai ciclooctatetraenei (Reppe, 1948). Rezultatele negative ale degradării Hoffmann erau în concordanță cu rezultatele lui Willstätter, dovedind că pozițiile 1,2 ale substituenților din inelul ciclobutanic nu favorizează eliminarea în sensul dorit. Ca urmare C. D. Nenițescu a considerat promițătoare eliminările din compuși ciclobutanici 1,3-disubstituiți. De la începutul lucrărilor sintetice în acest domeniu au apărut dificultăți; erau puține metode sintetice adecvate pentru obținerea de compuși cu inel ciclobutanic, care să poată servi ca precursori pentru substanțele dorite. Pe de altă parte, publicațiile din domeniul ciclobutanului erau încă puțin numeroase și în mare parte inexacte. Adaptînd schema clasică a ciclobutilaminei, obține pe o cale lungă, un randament global de ordinul 1%, sarea dicuaternară a 1,3 - diamino - ciclobutanului (4) [1].

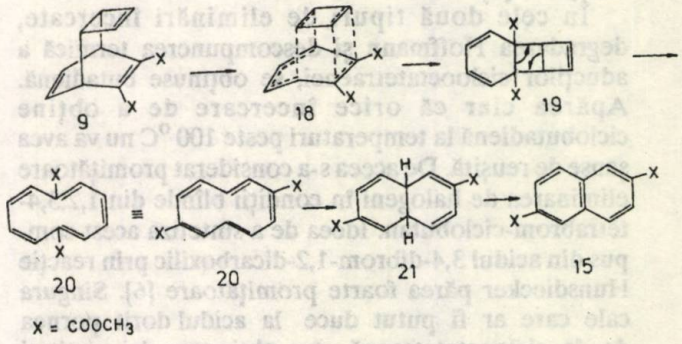


La degradarea Hoffmann a bazei dicuaternare (**5**) a izolat butadienă. Formarea butadienei a fost atribuită [2] caracterului triplet al ciclobutadienei, care la temperatură ridicată se stabilizează prin extragere de hidrogen (extragerea de hidrogen a fost observată şi în alte reacţii care vor fi menţionate în continuare). Încercînd alte variante experimentale de degradare a bazei dicuaternare (**5**) obţine metoxibutadienă [2], sau fenilciclobutenă [3].

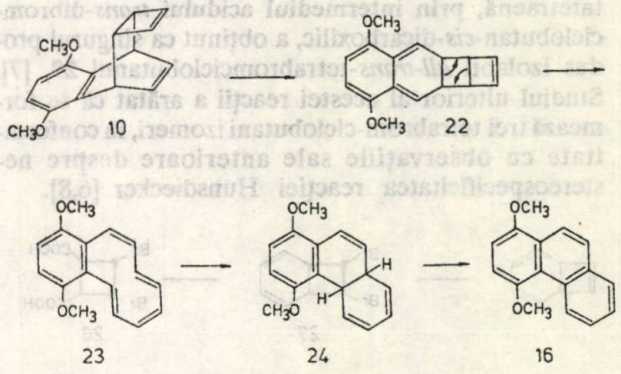
Paralel cu degradarea Hoffmann a 1,3-diaminociclobutanului, C.D.Nenițescu studiază comportarea unor aducţi dien ai ciclooctatetraenei care, prin descompunere Alder-Rieckert, urmau să dea ciclobutadienă. Reacţia fusese studiată de Reppe în anul 1948, care a arătat doar că în acest caz nu se formează acetilenă, produsul de "descompunere clasică" al ciclobutadienei. Lucrînd cu aducţii ciclooctatetraenei cu ester acetilen-dicarboxilic (**9**), chinonă (**10**) şi naftochinonă (**11**) obţine la descompunerea termică a acestora, ca unic produs gazos de reacţie, butadiena [2]. Pentru a doua oară, într-o reacţie decurgînd la temperatură ridicată, obţine în locul ciclobutadienei produsul ei de stabilizare, butadiena. În aceste reacţii a fost însă posibil să se stabilească originea celor doi atomi de hidrogen extraşi de ciclobutadienă. După cum se observă din schemă, alături de butadienă şi de derivaţii aromatici **12, 13, 14,** se formează şi compuşii **15, 16, 17,** posedînd fiecare cîte doi atomi de hidrogen mai puţin decît aductul din care provin; hidrogenul pierdut la formarea acestora este considerat a fi cel acceptat de ciclobutadienă la transformarea ei în butadienă.



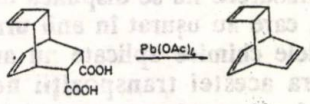
Determinarea structurii produşilor **15, 16** şi **17** a fost dificilă, deoarece nu se dispunea de metodele spectroscopice, care au uşurat în anii următori cercetarea; metodele chimice aplicate nu au putut da indicaţii asupra acestei transpoziţii neaşteptate. Problema a fost rezolvată datorită intuiţiei profesorului Nenițescu, care a sesizat că se formează derivaţi de naftalină. Pentru a explica formarea unor derivaţi 2,6-disubstituiţi din compuşi cu grupe carboxil vicinale, admite apariţia ca intermediar a unui inel ciclodecapentaenic, în care grupele carbometoxi se resping pînă în poziţiile cele mai îndepărtate posibil. Este pentru prima dată cînd s-a pus în evidenţă incontestabil formarea şi existenţa unui derivat de *ciclodecapentaenă*.



În formularea iniţială, reprezentată anterior, pentru aductul **9** s-a admis [2] configuraţia *sin* a inelului ciclobutanic, în concordanţă cu formularea existentă în literatură la acea dată. Dacă descompunerea termică a aductului **9** putea fi interpretată prin forma *sin* a inelului de patru, în cazul descompunerii termice a aductului cu benzochinonă (**10**), formarea 1,4-dimetoxi-fenantrenului cerea o configuraţie *anti* a aductului iniţial.

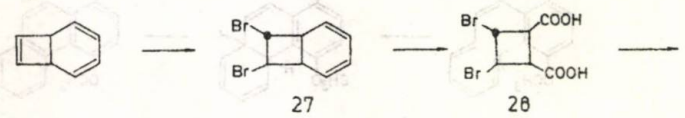


Pentru a lămuri diferenţa de comportare a celor doi aducţi **9** şi **10** era important să se cunoască configuraţia sterică exactă a aducţilor iniţiali. În paralel s-a luat deci în studiu şi această problemă, demonstrîndu-se prin metode chimice (şi ulterior fizice) configuraţia anti a inelului de patru în aducţii ale ciclooctatetraenei cu diferite filodiene [4].

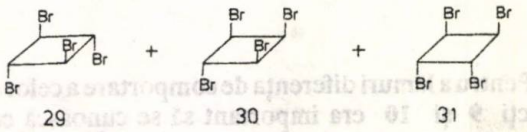


Noua transpoziție intramoleculară s-a dovedit a fi caracteristică sistemului triciclo/4.2.2.0^{2,5}/deca-3,7,9-trienic. Urmărind, ca întotdeauna în lucrările sale, obținerea compusului de bază al unei clase, sintetizează triciclo/4.2.2.0^{2,5}/deca-3,7,9-triena (**26**), cunoscută azi în literatură sub numele de *hidrocarbura Nenițescu* [5].

În cele două tipuri de eliminări încercate, degradarea Hoffmann și descompunerea termică a aducților ciclooctatetraenei, se obținuse butadienă. Apărea clar că orice încercare de a obține ciclobutadienă la temperaturi peste 100 °C nu va avea șanse de reușită. De aceea s-a considerat promițătoare eliminarea de halogeni în condiții blînde din 1,2,3,4-tetrabrom-ciclobutan. Ideea de a sintetiza acest compus din acidul 3,4-dibrom-1,2-dicarboxilic prin reacție Hunsdiecker părea foarte promițătoare [6]. Singura cale care ar fi putut duce la acidul dorit pornea de la ciclooctatetraenă, dar obținerea de cantități mari de ciclooctatetraenă nu era un lucru ușor! Totuși, C. D. Nenițescu nu era omul să renunțe la o idee din cauza acestor dificultăți. Secondat de colaboratori curajoși, pornește la sinteza ciclooctatetraenei, adunînd în porțiuni mici cantitatea necesară. Primele lucrări au fost efectuate utilizînd ciclooctatetraena preparată în laborator. Ulterior, prin bunăvoința prof. dr. A. Steinhofer de la B.A.S.F., a primit în dar de mai multe ori ciclooctatetraenă, ceea ce a permis accelerarea ritmului de lucru. Din ciclooctatetraenă, prin intermediul acidului *trans*-dibrom-ciclobutan-*cis*-dicarboxilic, a obținut ca singurul produs izolabil *all-trans*-tetrabromciclobutanul **29**, [7]. Studiul ulterior al acestei reacții a arătat că se formează trei tetrabrom-ciclobutani izomeri, în conformitate cu observațiile sale anterioare despre nestereospecificitatea reacției Hunsdiecker [6,8].

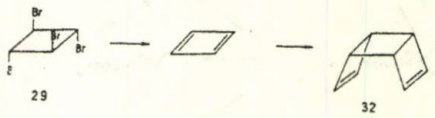


27 28



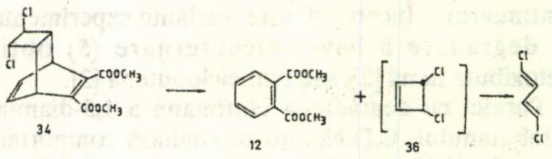
29 30 31

Din tetrabrom-ciclobutanul **29**, prin dehalogenare cu amalgam de litiu, obține dimerul *sin* al ciclobutadienei (**32**); formarea acestui produs de dimerizare dovedește apariția intermediară a ciclobutadienei [7,9].

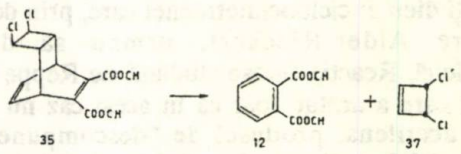


29 32

S-a reluat descompunerea termică a aductului diclorurii ciclooctatetraenei cu ester acetilendicarboxilic. La prepararea materiei prime s-a constatat că alături de aductul **34**, descris în literatură, se mai formează aductul **35**, izomer cu primul. La descompunerea acestuia s-a obținut *cis*-3,4-diclorciclobutena (**37**) [10,11].

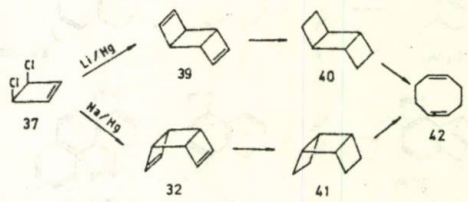


34 12 36 38



35 12 37

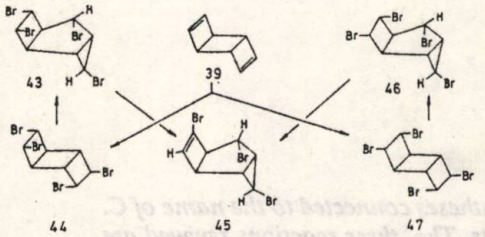
C. D. Nenițescu sesizează importanța teoretică și preparativă a acestei observații. Astfel, considerînd că obținerea *cis*-diclorciclobutenei nu putea fi explicată decît pornind de la un aduct provenind dintr-o *cis*-diclorură a ciclooctatetraenei, își concentrează atenția și asupra reacției de adiție a halogenilor la ciclooctatetraenă [11]. Dehalogenarea *cis*-diclorciclobutenei (**37**) cu amalgam de litiu a dus în mod neașteptat la dimerul *anti* al ciclobutadienei (**39**), izomer steric al dimerului *sin* (**32**) [9]. Dehalogenarea cu amalgam de sodiu a condus însă, la dimerul *sin* [12]. S-au obținut de asemenea, cele două hidrocarburi de bază **40** și **41** din seria triciclooctanilor.



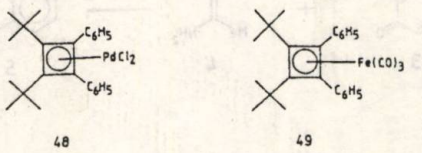
37 39 40 42 32 41

De remarcat că dehalogenarea *trans*-diclorciclobutenei in solvenți donori de hidrogen a condus la ciclobutenă [13]. Dintre reacțiile dimerilor se menționează adiția de brom la dimerul *anti*, care a condus la două dibromuri și transpoziția acestora

din sistemul *anti*-triciclo/4.2.0.0^{2,5}/ octanic în sistemul *anti*-triciclo-/4.2.0.0.^{2,4}/octanic [14]



cis-Diclor-ciclobutena este pînă astăzi singura materie primă pentru obţinerea produşilor stabili ai ciclobutadienei şi este numită uzual *diclorura Neniţescu*. Sinteze de ciclobutadienă, respectiv derivaţi substituiţi ai săi, prin ciclodimerizarea acetilenelor sub acţiunea metalelor tranziţionale au constituit, de asemenea, procupări ale profesorului C. D. Neniţescu. În anii din urmă, lucrînd cu terţ-butil-acetilene substituite, a întreprins cercetări sistematice urmărind sinteze de ciclobutadiene stabilizate prin împiedicarea sterică a dimerizării. Ca rezultate mai importante se menţionează obţinerea unui complex al diterţ-butil-difenilciclobutadienei cu clorură de paladiu şi cu carbonil de fier [15].



terţ-Butil-acetilena şi alte acetilene substituite cu grupe voluminoase au condus numai la produşi de trimerizare [16,17].

În această scurtă prezentare s-au descris unele lucrări mai importante din seria ciclobutadienei. De remarcat că aceste lucrări au generat cercetări în domenii adiacente, care ulterior au devenit domenii de cercetare independente. Dintre acestea se menţionează: ciclobutadiene anelate cu hidrocarburi aromatice (benzociclobutadiena şi naftociclobutadiena), hidrocarburi *orto*-chinoide, reacţii de adiţie şi eliminare, interconversia termică a unor izomeri de valenţă $(CH)_{10}$.

Notă:

Acest articol este adaptat după notiţele elaborate de prof. Margareta Avram şi I. G. Dinulescu în anul 1970.

Bibliografie

1. AVRAM, M., NENIŢESCU, C., D. şi MAXIM, M., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 1424
2. AVRAM, M., NENIŢESCU, C., D. şi MARICA, E., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 1857
3. AVRAM, M. şi NENIŢESCU, C., D., Rev. Roum. Chim., **4**, 1959, p. 265
4. AVRAM, M., MATEESCU, G., D. şi NENIŢESCU, C., D., Liebigs Ann. Chem., **636**, 1960, p. 174
5. NENIŢESCU, C., D., AVRAM, M., POGANI, I., MATEESCU, G., D. şi FĂRCASIU, M., Studii Cercetări Chim., **11**, 1963, p. 7
6. AVRAM, M., MARICA, E., şi NENIŢESCU, C., D., Rev. Roum. Chim., **4**, 1959, p. 253
7. AVRAM, M., MARICA, E. şi NENIŢESCU, C., D., Chem. Ber., **92**, 1959, p. 1088
8. AVRAM, M., MATEESCU, G.,D., şi NENIŢESCU, C., D., Rev. Roum. Chem., **14**, 1969, p. 101
9. AVRAM, M., MATEESCU, G., D., DINULESCU, I., G., MARICA, E. şi NENIŢESCU, C., D., Tetrahedron Letters, nr. 1, 1961, p. 21
10. NENIŢESCU, C., D., AVRAM, M., MARICA, E., DINULESCU, I., G., şi MATEESCU, G., D., Angew. Chem., **75**, 1963, p. 88
11. AVRAM, M., MARICA, E., DINULESCU, I., G., FĂRCAŞIU, M., ELIAN, M., MATEESCU, G., D. şi NENIŢESCU, C., D., Chem. Ber., **97**, 1964, p. 372
12. AVRAM, M., DINULESCU, I., G., MARICA, E., MATEESCU, G., D., SLIAM, E. şi NENIŢESCU, C., D., Chem. Ber., **97**, 1964, p. 382
13. AVRAM, M., MATEESCU, G., D., RENŢEA, M., DINULESCU, I., G. şi NENIŢESCU, C., D., Rev. Roum. Chim., **13**, 1968, p. 1097
14. AVRAM, M., MATEESCU, G., D., DINULESCU, I., G., şi NENIŢESCU, C., D., Chem.Ber., **102**, 1969, p. 4008
15. AVRAM, M., DINULESCU, I., G., MATEESCU, G., D., AVRAM, E. şi NENIŢESCU, C., D., Rev. Roum. Chim., **14**, 1969, p. 1181
16. AVRAM, M., DINULESCU, I., G., MATEESCU, G., D., şi NENIŢESCU, C., D., Rev. Roum. Chim., **14**, 1969, p. 1191
17. AVRAM, M., AVRAM, E., MATEESCU, G., D., DINULESCU, I., G., CHIRALEU, F. şi NENIŢESCU, C., D., Chem. Ber., **102**, 1969, p. 3996

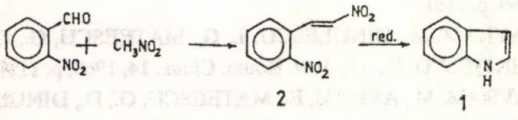
DAN RĂILEANU
ELENA TIGHINEANU
FLOREA DUMITRAŞCU

Sinteze Nenitescu ale indolului şi epigonii

C. Z.: 547.663

A retrospective essay on the current status of indole sysntheses connected to the name of C. D. Nenitzescu and also on their versatile developements. The three reactions reviwed are concerning the reduction of o,ω-dinitrostyrenes (2), the formation of 5-hydroxy-indoles (5) by the addition of β-substituted β-aminoacrylic esters (4) to p-benzoquinones and the condensation of indoxyls (9) with cyanoacetic acid starting from phenylglycine-o-carboxilic acid (6). The mechanism of the addition and of the subsequent cyclization of the resulted adduct (19) is also described. Main developments of this chemistry are the formation of diazaheptalenes (37-39), a new synthesis of ∝- pyridones(46) by cyclization of dienamino-esteres (45) first described and the study of a new type of mesoionic oxazolones (53-56) of remarkable stability as well as of the first thermal rearrangement of sydnone derivatives (59) leading to 1-acyl- indazolones (60).

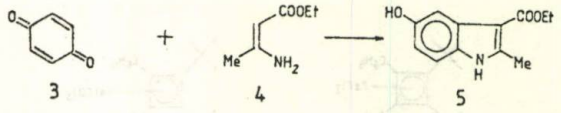
Trei sinteze ale indolului (**1**) şi derivaţilor săi sînt legate de numele profesorului Nenițescu, două dintre ele fiind cunoscute în literatura de specialitate sub numele de "Nenitzescu Indole Synthesis" şi "Nenitzescu Reaction" [1]. Prima, în ordine cronologică a fost descoperită încă din 1926, în timpul doctoratului la Universitatea din München sub conducerea profesorului Hans Fischer, avînd ca subiect chimia pirolilor [2]. Sinteza consta din reducerea cu pulbere de fier şi acid acetic a o, ω -dinitrostirenului (**2**), care nu este tocmai simplu de obţinut şi necesită o deosebită îndemînare experimentală, mai ales cînd este vorba de derivaţi ai indolului [3].



2 1

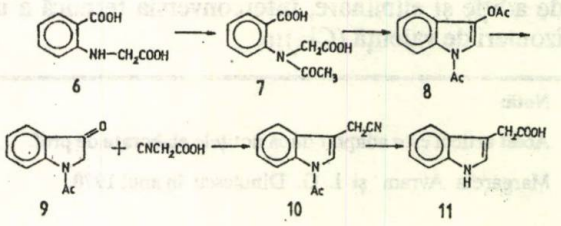
Cea de a doua sinteză Nenițescu a fost concepută imediat după întoarcerea sa în ţară în calitate de proaspăt conferenţiar la Universitatea din Bucureşti. Reactanţii sînt chinone şi esteri ß-aminoacrilici ß-substituiţi. Exemplu clasic al unei sinteze de acest fel este obţinerea 2-metil-3-carbetoxi-5-hidroxi indolului (**5**) din p-benzochinonă (**3**) şi ester ß-aminocrotonic (**4**) [4]. După cum se poate uşor constata, prin această sinteză se formează derivaţi de 5- hidroxiindol.

Dr. ing. DAN RĂILEANU, dr. ing. ELENA TIGHINEANU şi chim. FLOREA DUMITRAŞCU, Academia Română, Centrul de Chimie Organică "C. D. Nenițescu" - Bucureşti.



3 4 5

O a treia sinteză de derivaţi de indol 3-substituiţi a fost elaborată mai tîrziu, în 1958, cînd profesorul Nenițescu era şeful catedrei de chimie organică la Institutul Politehnic din Bucureşti. Punctul de pornire este acidul fenilglicin-*o*-carboxilic (**6**) care, prin ciclizare cu anhidridă acetică şi hidroliză selectivă, duce la 1-acetil-indoxil (**9**). Partea interesantă a acestei sinteze este folosirea proprietăţilor cetonice ale indoxililor, care nu fuseseră utilizate pînă atunci [5].



6 7 8

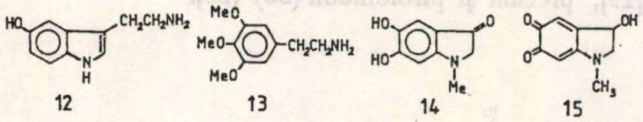
9 10 11

Prin condensare cu acid cianacetic se obţine nitrilul corespunzător (**10**), care poate fi uşor hidrolizat la heteroauxină (acid 3-indolilacetic, **11**), un bios-

timulator de creştere al plantelor utilizat mult şi în prezent, în special în cercetările ştiinţifice.

O variantă modernizată a acestei reacţii a apărut între timp, utilizînd ca reactiv cianometanfosfonatul de etil în mediu de tetrahidrofuran şi hexametapol în prezenţa hidrurii de sodiu (reacţia Wittig-Horner), ceea ce nu pare să simplifice prea mult problema [6].

Interesul pentru sintezele Nenițescu ale indolilor a fost reactualizat o dată cu descoperirea serotoninei (12), în anul 1948, de către cercetători americani [7], cînd s-a constatat că acestea se aflau printre puţinele căi accesibile pentru obţinerea derivaţilor de hidroxiindoli. Interesul pentru aceste sinteze a fost şi mai mult accentuat de



12 13 14 15

studiile asupra procesului de melanogeneză, adică de formare a eumelaninei, biopigmentul negru din piele, din L-3,4- dihidroxifenilalanină. Intermediarul principal în acest proces este 5,6-dihidroxi-indolul [8]. Un alt punct de interes a fost studiul însuşirilor fiziologice şi farmacologice ale substanţelor psihotomimetice: mezcalina (13), adrenolutina (14) şi izomerul ei adrenocromul (15) [9]. Metaboliţii intermediari ai mezcalinei au structura unor trimetoxiindoli.

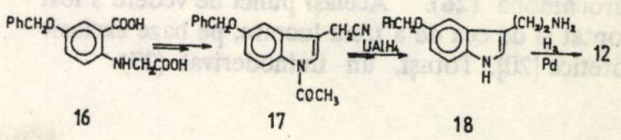
Alţi derivaţi înrudiţi, precum 4,7-dimetoxiindolii, prezintă interes terapeutic prin înrudirea lor structurală cu antibioticele din grupa mitomicinei [10].

În această ordine de idei merită menţionate cel puţin cîteva sinteze. O evoluţie interesantă a avut-o prepararea 5,6-dihidroxiindolului din dinitrostirenul respectiv. În 1948 [11] şi 1965 [12] a fost obţinut cu mici randamente din acetoxi şi respectiv benziloxiderivaţii corespunzători, pentru ca de abia în 1980 să se obţină rezultate foarte satisfăcătoare prin hidrogenarea catalitică a dinitrostirenului [8], ceea ce a dus şi la brevetarea procedeului. Metoda catalitică folosind Pd/C fusese anterior descrisă pentru obţinerea 5,6-dimetoxiindolului [13]. Cu toate acestea, 4,7-dimetoxiindolul a fost obţinut cu rezultate satisfăcătoare prin metoda clasică [10].

5,6,7- Trimetoxiindolul a fost obţinut prin aceiaşi metodă, după ce fuseseră încercate fără succes alte şapte metode [14].

Derivaţi de 5,6-dihidroxiindol au fost sintetizaţi şi din chinonele respective şi esteri ß-aminocrotonici [15].

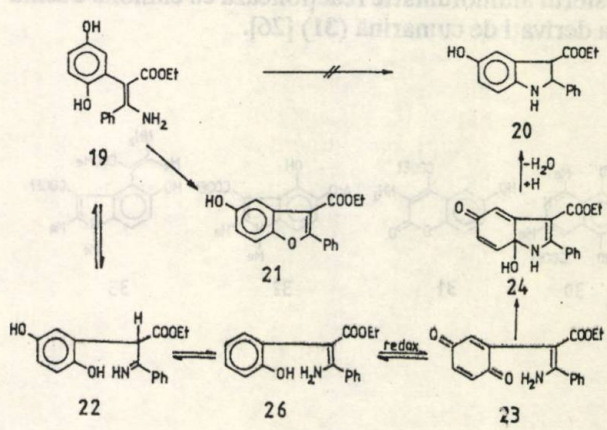
În încheierea acestei enumerări merită să fie descrisă pe scurt o sinteză în zece faze a serotoninei, care constă din ciclizarea acidului *p*-benziloxifenilglicin-*o*-carboxilic (16) la nitrilul respectiv (17), care a fost redus la triptamina (18) şi aceasta hidrogenată la serotonină (12) [5].



16 17 18

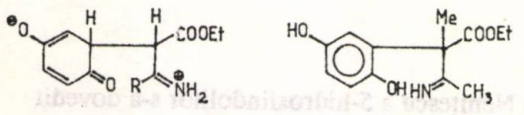
Sinteza Nenițescu a 5-hidroxiindolilor s-a dovedit a fi cea mai versatilă dintre cele trei metode descrise şi aceasta deoarece, în funcţie de substituenţi, solvent, proporţie dintre reactanţi şi temperatură, se pot obţine produşi diferiţi de reacţie şi care, de multe ori, nu au structură indolică. Acest fapt a trezit interes pentru mecanismul reacţiei. Cercetările au fost pornite independent în trei locuri diferite: Centrul de Chimie Organică al Academiei Române, laboratoarele Lederle ale Companiei American Cyanamid şi Institutul de Chimie Organică al Politehnicii din Dresda. Toată această reactualizare a interesului pentru reacţie a provocat şi apariţia unei extinse monografii în "Organic Reactions" [16].

Prima descriere a unui mecanism [17,18] se baza pe dovada experimentală a izolării ca produs principal de reacţie a derivatului de hidrochinonă (19), care nu a putut fi ciclizat la indolul corespunzător (20) decît în acid acetic şi în prezenţa unei cantităţi catalitice de benzochinonă. În absenţa acesteia din urmă rezultă benzofuranul (21). Principalele trepte ale acestui mecanism sînt: adiţia 1,4 a unei enamine activate la *p*-benzochinonă, cu formarea unui derivat iminic (22) aflat în echilibru cu izomerii enaminici *E* şi *Z* (19,26) şi, printr-un sistem redox cu chinona nereacţionată, de asemenea cu chinonele corespunzătoare. *E*-Chinona (23) se ciclizează la carbinolamină (24) care, prin eliminare de apă şi reducere, duce la formarea 5- hidroxiindolului (20). De menţionat că enaminohidrochinone de tipul (19) au fost sugerate chiar de descoperitorul reacţiei ca fiind intermediari cheie, deşi nu fuseseră încă izolaţi [4].



19 20 21 22 23 24 26

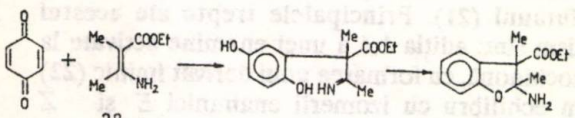
În anul următor cercetătorii americani [19] propun în esență același mecanism. Ei nu consideră ca intermediar iminoderivatul (**22**), ci dienona zwitterionică (**25**), din care rezultă direct *E*-enaminohidrochinona (**26**). Același punct de vedere a fost adoptat și de cea de a treia lucrare, pe baze exclusiv teoretice [20]. Totuși, un iminoderivat (**27**)



25 27

a putut fi izolat cu mult înainte [21]. O altă confirmare a întregului mecanism a venit cîțiva ani mai tîrziu prin dovedirea existenței unor carbinolamine de tip (**24**) și transformarea lor în 5-hidroxiindolul corespunzător [22].

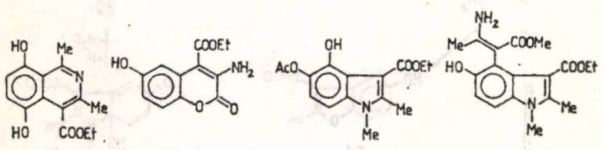
O serie de alte lucrări au căutat să extindă domeniul de aplicabilitate al acestei reacții. Enaminele neactivate derivate de la aldehide și cetone ciclice reacționează cu *p*- benzochinona cu formare de 5-hidroxi-2,3-dihidrobenzofurani [23]. La același rezultat se ajunge cînd se lucrează cu ester 2- metil-3-aminocrotonic (**28**) și se observă formarea ambilor stereoizomeri posibili (**29**), dovedindu-se în acest fel și existența unui iminoderivat intermediar [17].



28 29

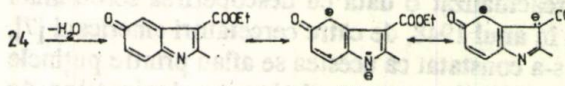
Din *p*-benzochinonă și enamine activate terțiare se pot obține 5-hidroxibenzofurani [24]. De asemenea, prin ciclizarea enaminohidrochinonei (**19**) în acid acetic [17].

Prin utilizarea acetilchinonelor s-au putut obține derivați de izochinolină (**30**) [25]. Pe de altă parte, esterul aminofumaric reacționează cu chinona ducînd la derivați de cumarină (**31**) [26].



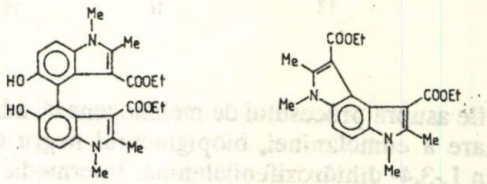
30 31 32 33

De menționat, de asemenea, obținerea unor derivați de 4,5-dihidroxiindol (**32**) [27] și a unor 4-enaminoindoli (**33**) [28]. Formarea acestor derivați poate fi explicată prin adiția la dienonimina (**34**), formată prin deshidratarea carbinolaminei (**24**), a acidului acetic sau a unei enamine, care în felul acesta iau locul hidrogenului din hidrochinonă în echilibrul redox din mecanismul descris anterior.



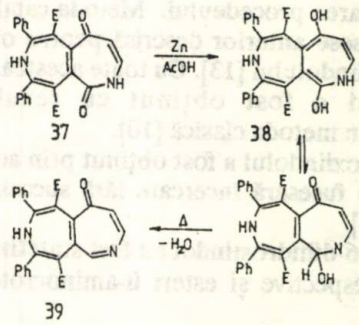
34

Printr-un mecanism de tip asemănător s-au putut obține de asemenea "dimeri" de 5-hidroxiindol (**35**) [29], precum și piroloindoli (**36**) [28].



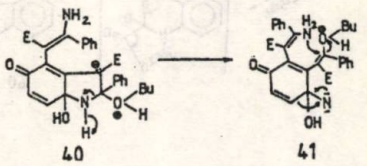
35 36

Utilizarea esterului ß-aminocinamic în sinteza 5-hidroxiindolilor, pe lîngă faptul că a dus la descoperirea mecanismului, a mai avut și alte rezultate neașteptate. Prin folosirea oarecum întîmplătoare a butanolului ca solvent s- a observat că reacția ia un curs complet diferit, formîndu- se un derivat de 2,8-diazaheptalenă (**37**), care prin reducere cu zinc și acid acetic duce la dihidrodiazaheptalenă (**38**). Aceasta din urmă prezintă în soluție o tautomerie transanulară similară echilibrului antrahidrochinonă-oxantronă, iar prin încălzire în *o*-diclorbenzen elimină o moleculă de apă cu formarea unei azepinoazatropone (**39**) [30].



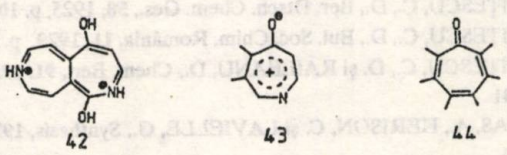
37 38 39

Mecanismul de formare a diazaheptalenelor este complex, randamentele nedepășind 20%. Fazele cheie sînt deschiderea ciclului pirolinic al carbinolaminei (**40**) prin atacul nucleofil al alcoolului în poziția 2 și transferul unui ion de hidrură la chinona nereacționată. În felul acesta se formează nitrena intermediară (**41**) care suferă o lărgire de ciclu printr-o transpoziție nucleofilă 1,2 de la carbon la azot.



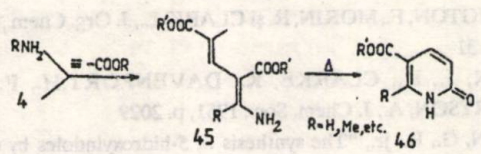
40 **41**

Aceste substanțe prezintă interes din mai multe puncte de vedere. În primul rînd, reprezintă primii heterocicli cu structură heptalenică descriși în literatură. Compusul (**37**) dă în acid fluorsulfonic un dication al diazaheptalenei (**42**), de culoarea sîngelui și a cărui constantă de cuplare (^{1}H-RMN, 250MHz), scăzută față de compusul inițial, indică duble legături fluctuante ($J_{3,4}$ = 8,1 Hz față de 9,5 Hz). Pe de altă parte, constanta de cuplare a ciclului azatroponic ($J_{3,4}$ = 5,25 Hz) indică duble legături delocalizate analoage piridinei și chinolinei, spre deosebire de troponă, care are duble legături fixe (**43, 44**). Acest fenomen nu putuse fi observat pînă atunci din cauza substituenților.



42 **43** **44**

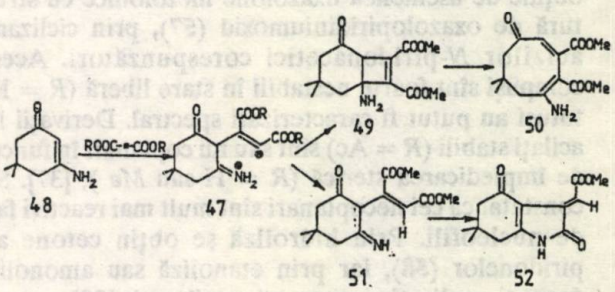
O încercare care a dus la alte rezultate decît cele așteptate a fost o sinteză de 5-hidroxiindoli α-nesubstituiți din esteri ß-aminoacrilici. Reacția esterului propiolic cu amine a dus la formarea de dienaminoesteri (**45**), care se ciclizează ușor la α-piridone (**46**), deci o nouă sinteză a acestora. La același rezultat se ajunge pornind de la esteri ß-aminocrotonici sau analogi [31].



4 **45** **46**

Mecanismul cunoscut al cicloadiției (2+2) a enaminelor la esteri acetilenici, cu formarea de intermediari ciclobutenici izolabili, nu este urmat în acest caz. Se formează în schimb zwitterioni intermediari de tip (**47**), printr-un mecanism "head-to-tail" urmat de un transfer de proton 1,5. Acest mecanism a fost confirmat într-o lucrare ulterioară a lui Huisgen [32].

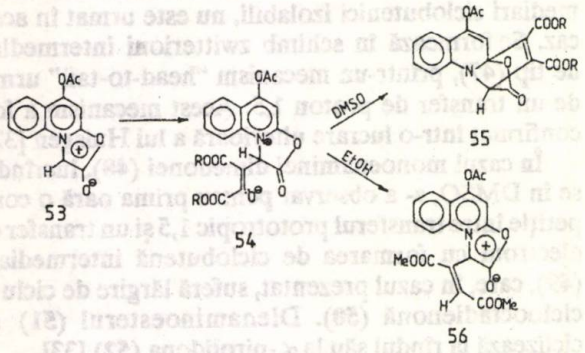
În cazul monoenaminei dimedonei (**48**), lucrîndu-se în DMSO, s- a observat pentru prima oară o competiție între transferul prototropic 1,5 și un transfer de electroni cu formarea de ciclobutenă intermediară (**49**), care, în cazul prezentat, suferă lărgire de ciclu la ciclooctadienonă (**50**). Dienaminoesterul (**51**) se ciclizează la rîndul său la α-pirolidona (**52**) [33].



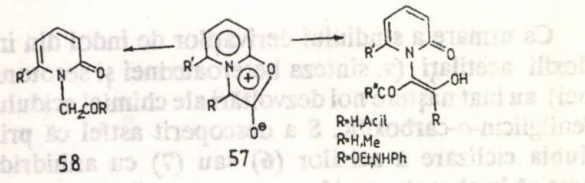
48 **47** **49** **50** **51** **52**

Ca urmare a studiului derivaților de indol din indoxili acetilați (v. sinteza heteroauxinei și serotoninei) au luat naștere noi dezvoltări ale chimiei acidului fenilglicin-*o*-carboxilic. S-a descoperit astfel că prin dubla ciclizare a acizilor (**6**) sau (**7**) cu anhidridă acetică în absența unei baze se formează o oxazolonă mezoionică (**53**) cu structură de oxazolo [3,2-a]chinoliniu avînd proprietăți deosebite [3,4]. O caracterizează în primul rînd o stabilitate remarcabilă, cunoscut fiind din lucrările lui Huisgen [35] că "münchnonele" (oxazolone mezoionice botezate prin analogie cu sydnonele) sînt compuși nestabili izolabili numai sub forma derivaților acilați sau a aducților obținuți prin cicloadiții 1,3-dipolare. Acilarea acestui nou tip de oxazolonă mezoionică nu reușește decît cu anhidridă trifluoracetică.

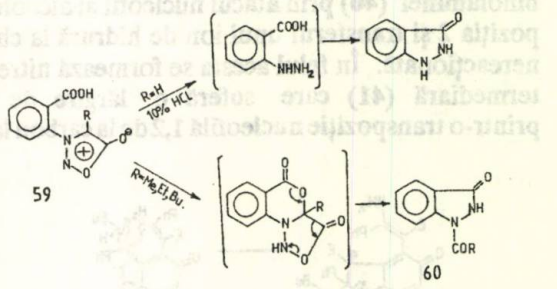
Cu ester acetilendicarboxilic se formează, prin cicloadiție, un aduct foarte stabil (**55**), spre deosebire de münchnone, ai căror cicloaducți elimină bioxid de carbon cu formarea pirolului corespunzător. Dacă reacția este efectuată într-un solvent protic se formează aducți de tip Michael (**56**), care nu au mai fost observați în cazul compușilor mezoionici [36]. Acest fapt este o dovadă că mecanismul de adiție nu este concertat ca în cazul münchnonelor, ci decurge prin intermediul unui zwitterion (**54**) care poate fi captat în prezența solvenților protici.



Pornind de la piridone de tipul (**46**) s-au putut obține de asemenea oxazolone mezoionice cu structură de oxazolopiridiniumoxid (**57**), prin ciclizarea acizilor *N*-piridonacetici corespunzători. Acesti compuși sînt foarte nestabili în stare liberă (*R* = H), totuși au putut fi caracterizați spectral. Derivații lor acilați stabili (*R* = Ac) sînt sau nu coplanari în funcție de împiedicarea sterică (*R* = H sau *Me*), [37]. S-a constatat că cei necoplanari sînt mult mai reactivi față de nucleofili. Prin hidroliză se obțin cetone ale piridonelor (**58**), iar prin etanoliză sau amonoliză derivați enolizați ai esterului acetilacetic [38].



Prin ciclizarea derivatului nitrozat al acidului fenilglicin-o- carboxilic (**6**) se obține *o*-carboxifenilsydnona (**59**) (*R* = H), care a servit ca materie primă foarte convenabilă pentru o nouă sinteză a 3-indazolonei, cu randamente aproape cantitative. Prin încălzirea *o*-carboxifenilsydnonelor 4-alchilate (**59**) (*R* = alchil) în stare topită sau în solvenți anhidri are loc o transpoziție intramoleculară cu formarea de 1-acil-3-indazolone (**60**) și care este semnificativă prin faptul că reprezintă prima transpoziție termică de energie relativ joasă a unei sydnone, fiind cunoscute pînă în prezent numai transformări fotochimice ale unor stări excitate [39]. Provenienta intramoleculară a grupării *N*-acil din indazolona (**60**) a fost stabilită prin efectuarea transpoziției 4-Me derivatului (**59**) în anhidridă propionică, cînd se formează 1-acetil-3-propioniloxi-indazol.



După cum se poate constata din cele expuse, domeniul de cercetare deschis de sintezele Neniţescu ale indolului este departe de a fi epuizat, păstrîndu-și actualitatea.

Bibliografie

1. GOWAN, J., E., şi WHEELER, T., S., "Name Index of Organic Reactions", Longmans, Londra, 1960, p. 180
2. CIORĂNESCU-NENIŢESCU, E., "Discurs de Recepţie la Academia Română", publicat în Academica, anul 1, nr. 5 şi 6, 1991
3. NENIŢESCU, C., D., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **58**, 1925, p. 1063
4. NENIŢESCU, C., D., Bul. Soc. Chim. România, **11**, 1929, p. 37
5. NENIŢESCU, C., D. şi RĂILEANU, D., Chem. Ber., **91**, 1958, p. 1141
6. BUZAS, A., HERISON, C. şi LAVIELLE, G., Synthesis, 1977, p. 129
7. RAPPORT, M., M., GREEN, A., A. şi PAGE, I., H., Science (New-York), **108**, 1948, p. 329
8. MURPHY, B., SCHULTZ, T., J., Org. Chem., **50**, 1985, p. 2790
9. DOWNING, D., F., Quart., Rev., **16**, 1962, p. 133
10. MALESANI, G., GALIANO, F., FERLIN,M., G. şi MASIERO, S., J.Het.Chem., **17**, 1980, p. 563
11. BEER, R., J., S., CLARKE, K., KHORANA, H., G. şi ROBERTSON, A., J. Chem. Soc., 1984, p. 2223
12. BENIGNI, J., MINNIS, R., L., J. Heterocyclic. Chem., **2**, 1965, p. 378
13. HUEBNER, C., F., TROXELL, H., A., SCHROEDER, D., C., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 5887
14. BENINGTON, F., MORIN, R. şi CLARK, L., J. Org. Chem., **22**, 1957, p. 31
15. BEER, J., R., CLARKE, K., DAVENPORT,H., F. şi ROBERTSON, A., J. Chem. Soc., 1951, p. 2029
16. ALLEN, G., R., jr., "The synthesis of 5-hidroxyindoles by the Nenitzescu reaction", Organic Reactions, **20**, 1973, p. 337
17. RĂILEANU, D., şi NENIŢESCU, C., D., Rev. Roum. Chim., **14**, 1965, p. 335
18. RĂILEANU, D., PALAGHIŢĂ, M., şi NENIŢESCU, C., D., Tetrahedron, **27**, 1971, p. 5031

19. ALLEN G., R., jr., PIDACKS, C. şi WEISS, M., J., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 2536
20. DOMSCHKE, G., Z. Chem., **6**, 1966, p. 41
21. BEER, R., J., DAVENPORT, H. şi ROBERTSON, A., J. Chem. Soc., 1953, p. 1262
22. KUCKLÄNDER, U., Tetrahedron, **28**, 1972, p. 5251
23. BRANNOCK, K., BURPITT, R., DAVIS, H., PRIDGEN, H. şi THWEATT, J., J. Org. Chem., **29**, 1964, p. 2579
24. TROFIMOV, F., MUKANOVA, T., GRINEV, A. şi SHVEDOV, V., J. Org. Him., **3**, 1967, p. 2185
25. ALLEN, G., R., jr. şi WEISS, M., J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 198
26. DOMSCHKE, G., Chem. Ber., **98**, 1965, p. 2920
27. KUCKLÄNDER, U., Tetrahedron, **31**, 1975, p. 1631
28. KUCKLÄNDER, U., Tetrahedron, **29**, 1973, p. 921
29. KUCKLÄNDER, U., Tetrahedron, **28**,1972, p. 5251
30. PALAGHIŢĂ, M. şi RĂILEANU D., Rev. Roum. Chim., **33**, 1988, p. 953
31. ANGHELIDE, N., DRĂGHICI, D. şi RĂILEANU, D., Tetrahedron, **30**, 1974, p. 623
32. SCHUG, R. şi HUISGEN, R., Chem.Comm., 1975, p. 60
33. ANGHELIDE, N., SLIAM E. şi RĂILEANU, D., Rev. Roum. Chim., **22**, 1977, p. 669
34. TIGHINEANU, E., CHIRALEU, F. şi RĂILEANU, D., Tetrahedron, **36**, 1980, p. 1385
35. BAYER, H., HUISGEN, R., KNORR, R., şi SCHAEFER, F., Chem. Ber., **103**, 1970, p. 2581; KNORR, R. şi HUISGEN, R., ibid., 1970, p. 2598
36. TIGHINEANU, E., CHIRALEU, F. şi RĂILEANU, D., Tetrahedron Lett., 1978, p. 1887
37. PETRIDE, H. şi RĂILEANU, D., Rev. Roum. Chim., **33**, 1988, p. 729; **34**, 1989, p. 1251
38. PETRIDE, H., ibid., **35**, 1990, p. 747; **36**, 1991, p. 1113,1299
39. DUMITRAŞCU, F. şi RĂILEANU, D., ibid., **34**, 1989, p. 1183; **36**, 1991, p. 917

GHEORGHE MIHAI
MIHAI ELIAN
MARINA MIHAI
ECATERINA CIORĂNESCU - NENIŢESCU

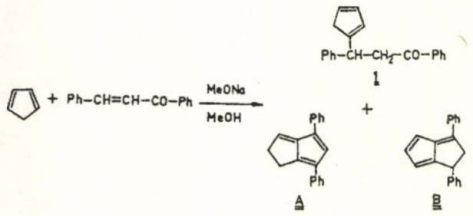
Asupra difenildihidropentalenelor

C. Z.: 547.5 : 66.095

This paper refers to the structures of diphenyldihydropentalenes formed as a result of the reaction between cyclopentadiene and benzylideneacetophenone in strong alkaline medium.

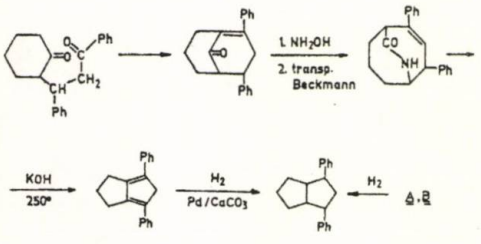
În 1962 Neniţescu şi colaboratorii au iniţiat un studiu privind reacţia de condensare a compuşilor carbonilici α,β- nesaturaţi cu ciclopentadiena, cu scopul iniţial de obţinere a fulvenelor corespunzătoare.

În reacţia benzilidenacetofenonei cu ciclopentadiena în prezenţa catalizatorilor bazici au fost obţinute două hidrocarburi de culoare roşie denumite arbitrar *A* şi *B*, alături de o cetonă ale cărei date analitice corespundeau cu un produs de adiţie Michael al ciclopentadienei la benzilidenacetofenonă [1].



Schema 1

În mod surprinzător hidrocarburile izomere s-au dovedit a fi derivaţi de biciclo[3,3,0] octatrienă. Structura biciclo [3,3,0]-octanică a acestora a fost argumentată prin microhidrogenare cantitativă şi compararea produsului de hidrogenare cu 1,3-difenil-biciclo[3,3,0] octanul obţinut prin succesiunea de reacţii (A.C.Cope [2]).

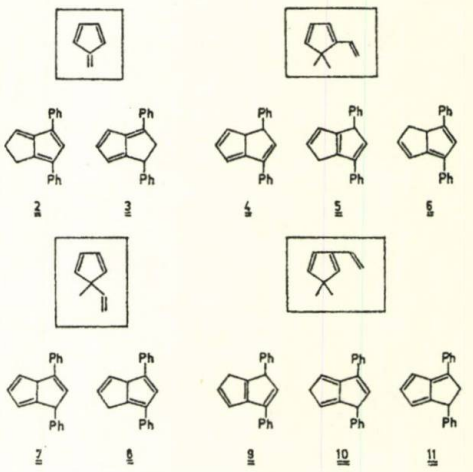


Schema 2

Dr. ing. GHEORGHE MIHAI, dr. ing. MARINA MIHAI şi prof. dr. ing. ECATERINA CIORĂNESCU - NENIŢESCU, Academia Română, Institutul de Chimie Organică "C. D. Neniţescu" - Bucureşti.

În privinţa structurii propriu-zise a acestor hidrocarburi, problema principală consta în atribuirea corectă a poziţiilor celor trei duble legături în sistemul biciclo[3,3,0]octanic. Din punct de vedere formal pot exista zece structuri diferite de 1,3-difenildihidropentalene: **2-11**, care posedă principial elemente structurale de fulvene, ori vinilciclopentadiene, după cum urmează :

- fulvene (**2, 3**);
- 2-vinilciclopentadiene (**4-6**);
- 1-vinilciclopentadiene (**7,8**);
- 3-vinilciclopentadiene (**9-11**).

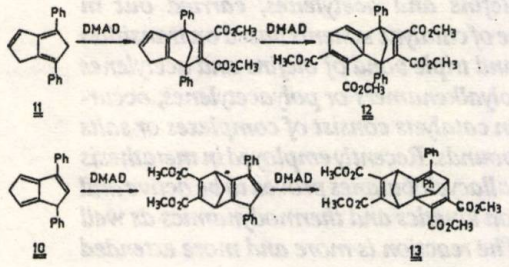


Schema 3

Compararea spectrelor în UV şi IR ale hidrocarburilor *A* şi *B* cu informaţiile din domeniile existente în literatură a permis [1] atribuirea pentru hidro carburi a unor structuri de tip fulvenic şi anume pentru *A* structura de 4,6-difenil-1,2-dihidropentalenă, iar pentru *B* structura 1,3-difenil-1,2- dihidro-pentalenă. Aceste date însoţite de observaţia importantă că obţinerea hidrocarburii *B* nu era perfect reproductibilă, au constituit principalul material cuprins în lucrarea din *Chem.Ber.* [1].

Principial, oricare dintre cele zece structuri posibile pentru difenildihidropentalene este capabilă

să funcţioneze ca dienă în reacţii Diels-Alder cu o filodienă reactivă, de exemplu esterul dimetilic al acidului acetilendicarboxilic (DMAD). Potrivit formulărilor posibile, obţinerea unor monoaducţi nu este relevantă pentru structura dienelor iniţiale. În schimb compuşii **10** şi **11** pot conduce teoretic la formarea bisaducţilor **13**, respectiv **12**, printr-o reacţie Domino-Diels-Alder, aceasta presupunînd că după prima etapă de sinteză dien nu se produc izomerizări (migrări de duble legături) în monoaduct.



Schema 4

Experimental s-a putut dovedi formarea unui bisaduct **12** la tratarea hidrocarburii *A* cu ester acetilendicarboxilic; structura acestuia a fost stabilită pe baza analizei elementare a spectrelor IR şi ^{1}H-RMN. Obţinerea unui bisaduct corespunzînd raportului molar hidrocarbură : DMAD = 1:2, este în dezacord cu structura propusă anterior pentru hidrocarbura *A*.

Investigarea structurii hidrocarburilor izomere *A* şi *B* şi a bisaductului obţinut prin reacţia Domino-Diels-Alder a hidrocarburii A cu acetilendicarboxilat de metil a fost făcută prin ^{1}H-RMN pe un aparat de performanţă medie (Varian A 60).

Analiza sumară a tipurilor de protoni prezenţi în structurile **2-11** poate fi redată astfel :

Tipuri de protoni			
Compusi	alifatici	benzilici	vinilici
2	2 + 2	-	1 +1
3	2	1	3
4	1	1	3 + 1
5	2	1	2 + 1
6	2 +1	-	2 + 1
7	1	1	3 + 1
8	2 + 1	-	1 + 2
9	2	1	2 + 1
10	2	1	2 + 1
11	2 + 2	-	2

Spectrul ^{1}H-RMN al hidrocarburii *A* prezintă semnale corespunzătoare pentru :

- doi *protoni vinilici* vicinali (δ = 6,91 p.p.m şi, respectiv, 6,62 p.p.m.) cu o constantă de cuplaj J =5,7 Hz, ambii cuplaţi cu protonii unei grupe CH_2 adiacente;

- patru *protoni alifatici* (cîte doi echivalenţi, δ = 4,10 p.p.m. respectiv 3,36 p.p.m.), indicînd prezenţa a două grupe CH_2, care prezintă un cuplaj "long range" de 1 Hz.

Dintre cele zece structuri posibile pentru difenildihidropentalene numai structurile **2** şi **11** au aceste tipuri de protoni.

Structura **2** a fost eliminată pentru faptul că la aceasta protonii vinilici ar fi trebuit să prezinte o constantă de cuplaj mai mică de 1 Hz, iar cele două grupe CH_2 o constantă de cuplaj foarte mare (4-7 Hz faţă de aceea observată de 1 Hz). Pe baza acestor considerente, hidrocarbura *A* este 1,3-difenil-2,4-dihidropentalena (**11**).

Pentru aceeaşi structură pledează şi spectrul ^{1}H-RMN al bisaductului Diels-Alder al hidrocarburii cu DMAD. În acesta se disting : două perechi de protoni (δ = 3,40, respectiv, 3,13 p.p.m. cu o constantă de cuplaj de 9 Hz) în punte, un proton terţiar (δ = 4,13 p.p.m.) şi un proton vinilic, date care confirmă structura **12** a acestui bisaduct, implicit structura **11** pentru hidrocarbura *A*. Prin urmare structura propusă anterior [1] pentru hidrocarbura *A* trebuie corectată prin înlocuire cu structura **11**.

Hidrocarbura *B* are o structură fulvenică, susţinută atît de spectrele UV şi IR, cît şi de spectrul ^{1}H-RMN (trei protoni alifatici la δ = 3,40 , 4,0 2 respectiv, 4,32 p.p.m. şi trei protoni vinilici la δ= 5,92, 6,55, respectiv, 6,96 p.p.m.), care confirmă structura **3** propusă în Chem. Ber.1962 [1].

Aceste informaţii au constituit obiectul unei părţi din teza de doctorat a unuia dintre autori [3].

Parcurgerea literaturii a arătat că subiectul este, încă de actualitate [4]. Reluarea recentă a experimentelor în domeniu a arătat existenţa a încă două hidrocarburi izomere, cu structurile **2** şi **9**, precum şi a unor izomerizări ale hidrocarburilor. De asemenea, a fost izolat şi un produs secundar de reacţie. Ideea că formarea difenildihidropentalenelor decurge prin intermediul produsului de adiţie Michael al ciclopentadienei la benzilidenacetofenonă nu poate fi decît parţial susţinută, deoarece viteza de transformare a acestuia în hidrocarburile amintite este mult mai lentă în condiţiile de reacţie date.

Bibliografie

1. CIORĂNESCU, E., BUCUR, A., MIHAI, G., MATEESCU, G. şi NENIŢESCU, C.D., Chem.Ber., **95**, 1962, p. 2325
2. COPE, A.,C., WICK, E.,L. şi FAWCETT, F.,S., J.Amer.Chem. Soc., **76**, 1954, p. 6156
3. MIHAI, G., Teză de doctorat, Bucureşti, 1971.
4. KNOX, S., A., MCKINNEY, R., J., şi STONE, F.,G., A., J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1980, p. 235; MEYER, H., PAULI, A., KOLSHORN, H. şi KOCHHAN, P., Chem.Ber.,**120**, 1987, p. 1607; MEYER, H., PAULI, A. şi KOLSHORN, H., Chem.Ber., **122**, 1989, p. 101; GRIESBECK, A.G.J., Org.Chem., **54**, 1989, p. 4981; GRIESBECK, A.G., Synthesis, 1990, p. 144

VASILE DRĂGUŢAN

Metateza olefinelor şi acetilenelor. Aplicaţii în sinteza organică şi de polimeri.

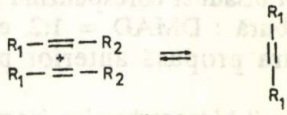
C. Z. : 547.313 / 547.314.2

The paper describes one of the reactions of olefins and acetylenes, carried out in heterogeneous or homogeneous phase, in the presence of catalytic systems based on transition metal salts. Breaking of the carbon-carbon double and triple bond of olefins and acetylenes by metathesis gives rise to new olefins, acetylenes, polyalkenamers or polyacetylenes, occurring under special, well-defined conditions. The main catalysts consist of complexes or salts of W, Mo or Re, associated with organometallic compounds. Recently employed in metathesis reaction, metallacarbenes, metallacarbynes and metallacyclobutanes proved to be active and selective. A special attention is devoted to the reaction kinetics and thermodynamics as well as to the process mechanism and stereochemistry. The reaction is more and more extended in synthesis of simple and substitued olefins, olefins with particular structures or heaving functional groups, acetylenes and polyacetylenes, macrocycles and polyalkenamers. The vast areas of applications in organic synthesis, petrochemistry, synthesis of natural compounds and polyalkenamers are fully illustrated.

Reacţia de metateză a olefinelor [1], descrisă de Banks şi Bailey [2a], în fază eterogenă la α-olefine şi de Calderon, Chen şi Scott [2b] în fază homogenă la ß-olefine, a fost descoperită iniţial de Eleuterio [3] la sistemele biciclice nesaturate din clasa norbornenei cu catalizatori heterogeni formaţi din oxid de crom, molibden, wolfram sau uraniu. Ulterior, reacţia a fost extinsă la un număr mare de olefine lineare, simple sau substituite [4-13], la cicloolefine [4-16], la diene lineare şi ciclice [17-18], la acetilene şi chiar la compuşi macromoleculari nesaturaţi [19-21]. Reacţia a fost aplicată la sinteza unor compuşi organici nesaturaţi din diferite clase ca olefine aciclice [22], acizi şi esteri nesaturaţi [23,24], nitrili [25], macrocicluri [26], catenani şi noduri [27], compuşi naturali [28-29] şi compuşi macromoleculari [30]. Numeroase lucrări de ansamblu [31-43], printre care o serie de monografii [1,42,43] oferă informaţii detaliate privind potenţialul de sinteză a reacţiei de metateză a olefinelor şi acetilenelor, cinetica şi termodinamica, mecanismul şi stereochimia reacţiei.

Tipuri de reacţii de metateză

Prin metateză, olefinele aciclice disproporţionează printr- un proces de scindare la dubla legătură carbon-carbon cu formare de două olefine noi,una cu lanţul mai mic şi alta cu lanţul mai mare decît olefina iniţială (1).



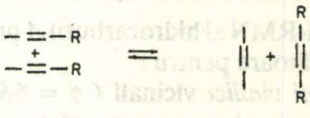
Schema 1

În funcţie de natura radicalilor R_1 şi R_2, se disting următoarele tipuri mai importante de reacţii de metateză în clasa olefinelor aciclice:

(i) Metateza α-olefinelor, cînd $R_1 = H$ şi $R_2 = R$ (radical hidrocarbonat), cu formarea de etenă şi o olefină internă simetrică (2).

Schema 2

(ii) Metateza ß-olefinelor interne nesimetrice, cu formarea de două olefine interne noi, simetrice. Un exemplu îl constituie reacţia ß-olefinelor prin care ia naştere 2-butenă şi o olefină internă simetrică (3).

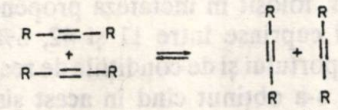


Schema 3

Dr. ing. VASILE DRĂGUŢAN, Academia Română,
Institutul de Chimie Organică "C. D. Neniţescu" - Bucureşti.

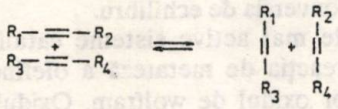
În mod similar, γ- olefinele vor forma 3-hexenă și o olefină internă simetrică, δ-olefinele 4-octenă și o nouă olefină simetrică etc.

(iii) Metateza olefinelor interne simetrice ducînd la regenerarea olefinei inițiale, reacția aceasta fiind un exemplu de reacție total degenerată sau topomerizare (4).



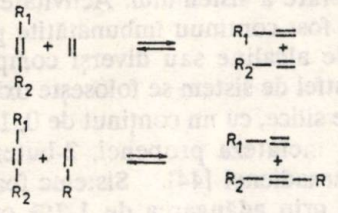
Schema 4

Cînd reacția de metateză decurge între două olefine diferite ea poartă denumirea de metateză mixtă sau cometateză (5).



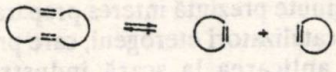
Schema 5

Reacția de cometateză dintre o ofelină oarecare și etenă se numește etenoliză (6), iar reacția cu o alchenă oarecare, alchenoliză (7).



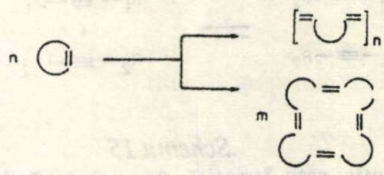
Schema 6, 7

Cu totul diferit decurge reacția de metateză a cicloolefinelor. Prin desfacerea dublelor legături din inel, cicloolefinele vor da naștere la dimeri și oligomeri ciclici nesaturați (8).



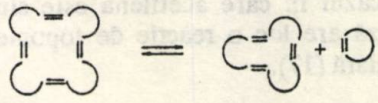
Schema 8

În realitate, însă, prin metateza cicloolefinelor se obțin polimeri de tipul polialchenamerilor alături de macrocicluri, aceștia din urmă fiind oligomeri ciclici ai cicloolefinei materie primă (9).



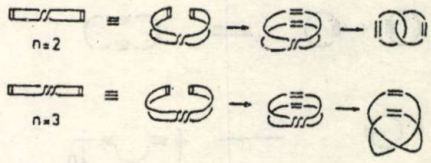
Schema 9

Macrociclurile se pot fragmenta prin metateză intramoleculară cu formare de noi macrocicluri și cicloolefine, reacție care decurge printr-un proces reversibil (10).



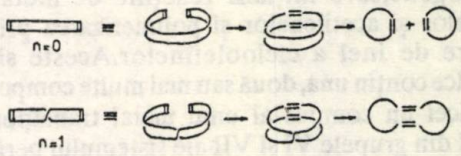
Schema 10

Dacă în timpul reacției de oligomerizare a cicloolefinelor prin metateză au loc o serie de răsuciri ale inelului macrociclic, pot lua naștere compuși din clasa catenanilor (11), sau nodurilor (12), în funcție de numărul de semirăsuciri, n-2 și, respectiv, n-3.



Schema 11, 12

Cînd, însă, există $n=0$, macrociclurile se scindează prin metateză în două ciocloolefine(13), iar la $n=1$ se formează macrociclul respectiv (14), dublele legături în acest caz schimbîndu-și doar poziția în ciclu, ca urmare a unei reacții de metateză degenerată sau automerizare.

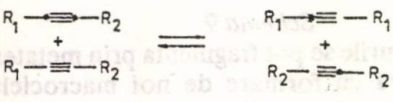


Schema 13, 14

Acetilenele, cunoscute și sub denumirea de alchine, dau reacția de metateză în mod similar cu olefinele, prin scindare la tripla legătură carbon-carbon. Prin această reacție acetilenele formează noi acetilene prin recombinarea fragmentelor alchinice (15).

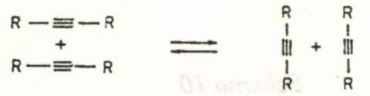
Schema 15

Reacţia este însoţită de metateză degenerată şi poate fi pusă în evidenţă prin marcare izotopică (16).



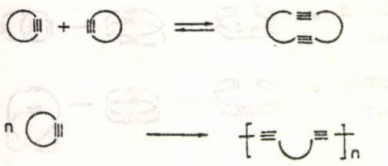
Schema 16

În cazul în care acetilena este simetrică, prin metateză are loc o reacţie de topomerizare intermoleculară (17).



Schema 17

Acetilenele ciclice sau cicloalchinele pot forma prin metateză diine sau poliine ciclice (18), sau polialchinameri (19).



Schema 18, 19

Sisteme catalitice de metateză

Se cunosc nenumărate sisteme catalitice eterogene şi omogene,care iniţiază reacţiile de metateză a olefinelor şi acetilenelor şi polimerizarea prin deschidere de inel a cicloolefinelor.Aceste sisteme catalitice conţin una, două sau mai multe componente, de obicei un compus al unui metal tranziţional, în special din grupele VI şi VII ale sistemului periodic.

Sisteme catalitice eterogene

Sistemele catalitice eterogene sînt formate dintr-un promotor, care poate fi un oxid, carbonil, o sulfură sau sare de metal tranziţional, depus pe un suport,mai ales alumină, silice, oxizi sau săruri metalice. În funcţie de compusul chimic folosit ca promotor sau suport, se disting mai multe tipuri de catalizatori din această clasă. Cele mai importante sisteme catalitice heterogene, care prezintă interes pentru aplicarea la scară industrială, conţin oxizi metalici, mai ales oxizi de molibden, wolfram sau reniu, depuşi pe suporturi inerte.

Un sistem catalitic eficace, care a fost aplicat pe scară largă, conţine oxid de molibden în proporţie de pînă la 13%, depus pe alumină, silice sau alţi oxizi metalici (bioxid de titan, de zirconiu etc [1, 2]).

Acest catalizator, folosit în metateza propenei, a condus la conversii cuprinse între 11 şi 42, 6%, în funcţie de natura suportului şi de condiţiile de reacţie. O activitate mărită s-a obţinut cînd în acest sistem catalitic s-au introdus şi alţi oxizi metalici, cum sînt oxidul de cobalt (pînă la 20%) şi oxidul de crom (circa 5%). B a n k s şi B a i l e y [2a] au utilizat cu rezultate bune sistemul catalitic constituit din oxid de molibden şi oxid de cobalt pentru metateza unui număr mare de α-olefine ca: propena, 1-butena, 1-pentena, 1- hexena şi 1-octena. Este important de remarcat faptul că într-o serie de reacţii efectuate cu propenă, conversiile obţinute au fost mari (peste 42%), aproape de conversia de echilibru.

Unul dintre cele mai active sisteme catalitice eterogene pentru reacţia de metateză a olefinelor conţine ca promotor oxidul de wolfram. Oxidul de wolfram se foloseşte în concentraţie mică, de obicei între 1 şi 10%, depus pe silice sau alumină şi conduce uşor la conversii mari ale α-olefinelor. Catalizatorii de acest tip au activitate optimă la temperaturi mai ridicate decît cei de oxid de molibden şi anume în domeniul cuprins între 300-500 °C, temperaturi la care se asigură o durată mai mare de funcţionare printr-o continuă autoregenerare a sistemului. Activitatea şi selectivitatea lor au fost continuu îmbunătăţite prin utilizarea de metale alcaline sau diverşi compuşi metalici. Într-un astfel de sistem se foloseşte oxidul de wolfram depus pe silice, cu un conţinut de 0, 15% sodiu, care iniţiază metateza propenei, 2-butenei, butadienei şi 1, 5- hexadienei [44]. Sisteme foarte active s-au obţinut prin adăugarea de 1-2% oxizi metalici ca Nd_2O_3 , Pr_2O_3 sau Sm_2O_3 în acelaşi sistem catalitic [45] cu care s-au atins conversii ale 1-butenei pînă la 80%. Datorită activităţii sale ridicate, oxidul de wolfram a fost depus pe un număr mare de suporturi inerte. Pe lîngă alumină şi silice, s-au folosit şi alţi oxizi metalici sau amestecuri ale acestor oxizi, fosfaţi metalici sau alte săruri, polimeri organici sau anorganici. Deşi conversia atinsă cu aceste sisteme catalitice este determinată foarte mult de suport, rezultatele obţinute prezintă interes preparativ.

O clasă de catalizatori eterogeni, care prezintă interes pentru aplicarea la scară industrială, sînt catalizatorii care conţin ca promotor oxidul de reniu [47-50]. În aceste sisteme catalitice oxidul de reniu este depus pe suport, alumină sau silice, în proporţie între 1 şi 30%, de preferinţă între 14 şi 20%. Se obţin conversii ridicate, lucrîndu-se la temperaturi mai scăzute faţă de catalizatorii de oxid de molibden sau wolfram. Ei se folosesc la temperaturi cuprinse între

20 şi 100 °C, în funcţie de concentraţia de promotor şi natura suportului. La aceste temperaturi mai scăzute, reacţiile secundare sînt diminuate ducînd la o îmbunătăţire a selectivităţii procesului şi totodată la o prelungire a duratei de funcţionare a catalizatorului, ca urmare a reducerii depunerilor de cocs şi polimeri. Conversia propenei cu acest tip de catalizatori, în diferite condiţii de lucru, se ridică la peste 30%. În afară de alumină şi silice s-au folosit şi alte suporturi pentru oxidul de reniu, cum sînt bioxidul de titan, de toriu sau de staniu [51]. Cu aceşti catalizatori s-au obţinut conversii variabile ale propenei, în funcţie de natura suportului şi de condiţiile de lucru. Bioxidul de staniu favorizează reacţii la temperaturi mai scăzute, în timp ce bioxidul de toriu duce la conversii mai mari la temperaturi mai ridicate. Folosirea de săruri, care conţin amoniu ca sulfat, fosfat sau fluorură a dus la creşterea activităţii de metateză a sistemelor respective [52]. În acelaşi timp, utilizarea de cationi de metale alcaline, ca sodiu sau potasiu, a condus la diminuarea reacţiilor de polimerizare. Durata de funcţionare a acestor catalizatori s-a prelungit prin adăugarea de amestecuri de oxizi de metale rare, cum sînt oxizii de La, Nd, Pr, Sm, Gd, Ce sau Y în anumite proporţii [53].

Deşi cele mai active sisteme catalitice heterogene pentru metateza olefinelor sînt cele pe bază de oxizi de molibden, wolfram sau reniu, pînă în prezent s-au obţinut sisteme catalitice, care conţin un număr mare de oxizi metalici drept promotor. O categorie de astfel de oxizi o constituie cei ai metalelor din grupa a V-a a sistemului periodic, cum sînt vanadiu, niobiu şi tantal, care au dus la conversii apreciabile ale etenei, propenei, 1- butenei [54]. O altă categorie conţine oxizi de rodiu, iridiu şi osmiu, catalizatori care manifestă o dependenţă însemnată de temperatura de lucru. Dintre aceştia, oxidul de rodiu a prezentat o activitate mai mare în metateza propenei în comparaţie cu cei de iridiu sau osmiu. În sfîrşit, oxizii de telur, lantan sau staniu, depuşi pe silice sau alumină, permit obţinerea de conversii variabile ale propenei, în funcţie de concentraţia de promotor.

Sistemele catalitice, care conţin metal-carbonil, prezintă o activitate ridicată în reacţia de metateză a unui număr mare de α-olefine. Dintre acestea, sistemul de hexacarbonil de molibden depus pe alumină a permis atingerea unor conversii între 10 şi 50% în metateza următoarelor olefine: propena, 1-butena, 1-pentena şi 1-hexena. În condiţiile de lucru folosite, acest catalizator a favorizat şi o izomerizare avansată a produşilor de reacţie, mai ales în metateza 1-butenei, 1-pentenei şi 1-hexenei. Astfel, în reacţia 1- butenei raportul 1-butenă:2-butenă în produs a fost de 84:16, iar în reacţia 1-pentenei şi 1-hexenei de 33:67 şi respectiv 52:48. În mod asemănător, sistemul catalitic de hexacarbonil de wolfram depus pe alumină conduce la o conversie avansată a α-olefinelor; astfel, în condiţii de lucru determinate, 1-pentena atinge o conversie de 44%. Activitatea catalitică a acestor două sisteme pe bază de hexacarbonil de molibden şi de wolfram a fost îmbunătăţită ulterior prin folosirea silicei drept suport. Acest suport a permis efectuarea reacţiei la temperaturi mai mari, temperaturile înalte favorizînd menţinerea unei activităţi ridicate a sistemului catalitic. Catalizatorii care au avut activităţi moderate conţin oxid de reniu depus pe alumină. Lucrînd la temperaturi mai mici, decît cei de molibden sau wolfram, catalizatorii din această clasă prelungesc durata de utilizare, mărind eficacitatea procedeului.

Sulfurile metalice depuse pe alumină sau silice drept suport s- au dovedit a fi catalizatori activi în metateza olefinelor [46]. Promotorul este de obicei în concentraţie mică, pînă la 10%. Cu sisteme catalitice conţinînd 5% sulfură de wolfram (WS_2), sau molibden (MoS_2)depuse pe silice [56] s-au obţinut conversii ale propenei în jurul a 20%. Important este faptul că temperatura de lucru pentru aceşti catalizatori este diferită în funcţie de natura suportului. Cei depuşi pe alumină conduc la conversii optime în domeniul de temperatură 65-300 °C, iar cei pe silice la temperaturi de 200- 500 °C. Folosirea temperaturilor ridicate nu este recomandată deoarece sulfurile metalice duc uşor la reacţii secundare de dimerizare şi polimerizare.

Sisteme catalitice omogene

Sistemele catalitice omogene pentru metateză conţin un compus al unui metal tranziţional, mai ales de molibden, wolfram sau reniu, ca atare sau împreună cu un compus organometalic sau alt compus conţinînd oxigen, halogen, azot, fosfor etc. În prezenţa acestor sisteme catalitice, reacţia de metateză decurge în condiţii deosebit de blînde de temperatură şi presiune, ducînd la o selectivitate ridicată în produşii principali de metateză. Sistemele catalitice de metateză au permis, de asemenea, efectuarea cu randamente şi stereospecificităţii ridicate a polimerizării prin deschiderea de inel a cicloolefinelor [42].

Dintre catalizatorii omogeni unicomponenţi o activitate şi selectivitate bună prezintă complecşii de wolfram, molibden, tantal, rodiu, ruteniu, osmiu şi iridiu. Recent, complecşii carbenici de wolfram, molibden şi tantal au fost aplicaţi cu succes la metateza şi polimerizarea unui mare număr de olefine [57-60]. Dintre aceşti complecşi se menţionează difenilpentacarbonilwolfram-carbena, $Ph_2C=W(CO_5)$ folosit în metateza 1-hexenei şi 1, 1-d_2-1-octenei, fenilmetoxipentacarbonilwolfram-carbena, $Ph(MeO)C=W(CO)_5$, în metateza 2-pentenei şi difenilpentaclorwolfram-carbena, $Ph_2C=WCl_5$, în metateza 1-metilcicloocteneI.

Larg utilizaţi catalizatorii binari de metateză conţin o sare a unui metal tranziţional din grupa VI sau VII a sistemului periodic, de obicei o halogenură sau un complex şi un cocatalizator. În cele mai multe cazuri, drept cocatalizator se foloseşte un compus organometalic al unui metal din grupele I-IV ale sistemului periodic, dar se poate folosi şi un acid Lewis sau alt agent de complexare. În funcţie de natura

cocatalizatorului, aceste sisteme pot fi de tipul Ziegler-Natta sau Friedel-Crafts.

Sistemele catalitice de metateză tip Ziegler-Natta conţin în principal o halogenură de metal tranziţional cum sînt WCl_6, $MoCl_5$ sau $ReCl_5$ sau complecşi de nitrozil ai metalelor tranziţionale de forma L_2CL_2M (M=W sau Mo, L=Ph_3P, C_5H_5N, Ph_3PO) asociate cu compuşi organometalici cum sînt compuşii organoaluminici (Et_3Al, $EtAlCl_2$, Et_2AlCl, iBu_3Al) organostanici (Me_4Sn, Bu_4Sn, Ph_4Sn) sau organolitici ($nBuLi$). Exemple de aceşti catalizatori sînt: WCl_6. $EtAlCl_2$ folosit în metateza 2-butenei [61] 1-butenei, 1-pentenei şi 1-octenei [62], precum şi a altor α-olefine sau olefine interne, WCl_6. $Et_3Al_2Cl_3$ sau WCl_6. Et_2AlCl folosiţi în metateza olefinelor interne, a cicloolefinelor şi a compuşilor nesaturaţi purtînd grupe funcţionale de tip ester, nitril, cetonă şi amidă, WCl_6. Ph_4Sn, WCl_6. Ph_3SnCl şi WCl_6. Ph_2SnCl_2 în metateza 1- pentenei [64], $MoL_2(NO)_2Cl_2$. $EtAlCl_2$, Et_2AlCl, $Et_3Al_2Cl_3$ sau $WL_2(NO)_2Cl_2$.-$EtALCl_2$, Et_2AlCl, $Et_3Al_2Cl_3$ (L=Ph_3P, C_5H_5N, Ph_3PO) în metateza 1 şi 2-pentenei [65]. Numeroase sisteme catalitice de acest tip sînt prezentate în lucrările de ansamblu publicate, referitoare la acest subiect [1,42,43,66].

Prin înlocuirea compusului organometalic din catalizatorii de tip Ziegler-Natta cu acizi Lewis s-au obţinut sisteme catalitice noi de metateză de tip Friedel-Crafts [67], care s-au dovedit a avea o activitate mărită în reacţia olefinelor. Primele sisteme constituite din WCl_6, $WOCl_4$, WCl_2 şi WBr_5 asociate cu $AlCl_3$ sau $AlBr_3$ au avut o selectivitate moderată dar, ulterior sisteme mult mai active şi selective au fost obţinute [68] folosind WCl_4, $MoCl_4$, $W(CO)(Ph_3P)_2Cl_2$ împreună cu $AlCl_3$ sau $AlBr_3$.

Dacă la sistemele catalitice binare se adaugă un al treilea component, care are rolul de a fi activator, promotor sau stabilizator, iar în alte cazuri moderator sau inhibitor al reacţiilor secundare, se obţin sisteme catalitice ternare, deosebit de active şi selective în reacţia de metateză. Un astfel de sistem ternar [69], eficient în metateza unui număr mare de α- şi ß-olefine, este constituit din WCl_6, $EtAlCl_2$ şi EtOH. Proporţia molară optimă a componentelor catalitice este WCl_6:EtOH:$EtAlCl_2$ = 1:1:2-4. Cu acest sistem catalitic s-a efectuat metateza 1-pentenei, 2- pentenei, 2-hexenei, 2-heptenei şi a altor olefine lineare, s- au preparat macrocicluri pornind de la ciclooctenă [70], catenani şi noduri de la ciclooctenă şi ciclododecenă [71].

Înlocuirea etanolului cu alţi compuşi, care conţin oxigen, a condus la obţinerea sistemelor catalitice ternare foarte active. Un exemplu îl constituie sistemul catalitic WCl_6. AcOH. $EtAlCl_2$ (raport molar 1:1:8) care a dus la conversii de echilibru în reacţia 2-pentenei [72]. În mod similar, sistemul catalitic ternar WCl_6. C_6H_5COOH. $Me_3Al_2Cl_3$ a dat rezultate bune în metateza olefinelor interne [73]. Noi sisteme catalitice conţin amine, fosfine, compuşi cu halogen sau acizi Lewis drept activatori sau stabilizatori, conducînd la conversii şi selectivităţi mari în metateza olefinelor simple sau substituite [74-80].

Deşi o mare parte din sistemele catalitice homogene menţionate sînt active în metateza acetilenelor [1], un nou tip de complecşi din clasa metal-carbinelor s-a dovedit eficient în această reacţie [81]. Sinteza de noi sisteme catalitice metal-carbinice constituie un domeniu interesant, care se dezvoltă rapid, în prezent, în mai multe grupe de cercetare.

Date privind termodinamica şi cinetica de reacţie

Termodinamica reacţiei de metateză

În reacţia de metateză se produc foarte puţine schimbări structurale între reactanţi şi produşi. Numărul total de legături chimice şi tipul lor este acelaşi înainte şi după reacţie. Prin urmare diferenţa de entalpie dintre produşi şi reactanţi, ΔH_R, este foarte mică sau chiar zero. Energia liberă de reacţie, ΔG_R, este determinată în principal de entropia de reacţie, S_R

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R \qquad (20)$$

Reacţia de metateză a olefinelor aciclice se încadrează uşor în această caracteristică termodinamică. În fază omogenă, reacţia este un proces termoneutru şi duce la un echilibru termodinamic, care este determinat de entropia de reacţie [82]. S-a observat că variaţia temperaturii influenţează foarte puţin asupra procesului de metateză.

În reacţia de metateză a olefinelor ramificate s-a constatat că valoarea entalpiei diferă de zero. Creşterea entalpiei de reacţie pentru metateza olefinelor ramificate este însoţită de o creştere corespunzătoare a energiei libere de formare. Acest fapt este ilustrat de datele obţinute privind entalpia de reacţie, entropia de reacţie şi energia liberă de formare pentru o serie de olefine aciclice lineare şi ramificate [83].

Deşi entalpia de reacţie diferă substanţial de zero, de exemplu pentru olefinele ramificate ca izobutena şi 2-metil-2-butena, variaţia temperaturii influenţează considerabil asupra distribuţiei produşilor de reacţie. De exemplu, în metateza izobutenei, la temperaturi mici, 20 °C, se obţine o concentraţie a produ-şilor de reacţie de 1,4%, în timp ce la temperaturi mari, peste 100 °C, se atinge valoarea limită a concentraţiei produşilor şi anume 25%. In mod asemănător, în reacţia 2-metil-2-butenei, concentraţia produşilor creşte de la 7, 45% la valoarea limită de 25% cu creşterea temperaturii de la 20 °C la peste 100 °C.

Cinetica de reacţie

Cele mai multe date cinetice s-au obţinut asupra reacţiei de metateză a propenei în prezenţă de sisteme

catalitice eterogene pe bază de oxizi ai metalelor tranziţionale. Unele dintre acestea corespund unui model cinetic unimolecular, altele unui model cinetic bimolecular.

Astfel, Begley şi Wilson [84] au obţinut o cinetică de ordinul I, de tip Rideal, în metateza propenei cu un sistem catalitic pe bază de oxid de wolfram, corespunzînd unei relaţii de forma:

$$k_R = \frac{k_2}{1 + K_i C_i / K_p (C_p)_0} \qquad (21)$$

Pe de altă parte, Lewis şi Wills [85] dovedesc o cinetică de ordinul II , de tip Langmuir-Hinshelwood în metateza propenei cu un sistem catalitic pe bază de molibdat de cobalt:

$$v = \frac{k(P^2_p - P_e P_b / K_{eq})}{(1 + K_e P_e + K_P P_P + K_b P_b)^2} \qquad (22)$$

unde P_e, P_p, P_b, reprezintă presiunile parţiale ale etenei, propenei şi butenei din sistem. Ulterior, cinetica bimoleculară a fost confirmată în reacţia de metateză a propenei cu diverse sisteme catalitice heterogene [86-90].

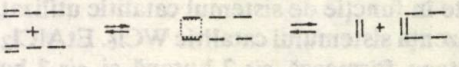
Cinetica reacţiei de metateză a olefinelor superioare în prezenţă de catalizatori eterogeni este mult mai complexă , iar datele experimentale obţinute în reacţia 2-pentenei cu un catalizator de oxid de molibden depus pe alumină au indicat un ordin de reacţie cuprins între ordinul I şi II, în funcţie de temperatura de lucru[91].

Datele cinetice obţinute în metateza 2-pentenei cu sistemele catalitice omogene pe bază de complecşi de molibden şi halogenuri de alchilaluminiu indică un ordin de reacţie variabil între I şi II , în funcţie de concentraţia de olefină [92]. La concentraţii foarte mari ordinul de reacţie scade uşor sub I, tinzînd chiar către zero, în timp ce la concentraţii mici ordinul de reacţie se apropie de II. La concentraţii intermediare viteza reacţiei de metateză se stabilizează la un ordin în jurul valorii de I.

Mecanismul şi stereochimia de reacţie

Mecanismul metatezei olefinelor şi acetilenelor

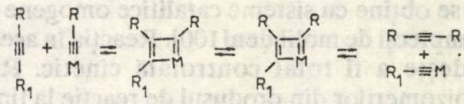
Deşi iniţial în reacţia de metateză s-a admis un mecanism printr-o stare de tranziţie "quasiciclobutanică" (23) [93], ulterior, rezultatele experimentale obţinute au demonstrat că atît reacţia de metateză a olefinelor lineare [94], cît şi polimerizarea prin deschidere de inel a cicloolefinelor [43, 95] decurg printr-un mecanism carbenic, cu formarea unei stări de tranziţie metalociclobutanice



Schema 23

Acest mecanism presupune o coordinare a olefinei la complexul metalocarbenic urmată de o reacţie de inserţie a olefinei la legătura metalocarbenică; este probabil ca olefina să coordineze la metalul tranziţional numai în procesul de formare şi desfacere a stării de tranziţie metalociclobutanice.

În mod similar, natura produşilor de reacţie formaţi în metateza acetilenelor a sugerat un mecanism carbinic, decurgînd printr-un intermediar metalociclobutadienic [96] (24).



Schema 24

Stereochimia reacţiei de metateză

Reacţia de metateză a olefinelor are o stereospecificitate caracteristică, care se manifestă printr-o stereoselectivitate determinată a produşilor de reacţie, în funcţie de natura sistemului catalitic şi a interacţiunilor sterice, care apar pe parcursul reacţiei.

În fază eterogenă, reacţia prezintă o stereoselectivitate redusă, iar aceasta variază de la substrat la substrat şi cu sistemul catalitic. Reacţiile în sisteme eterogene decurgînd la temperaturi ridicate, mersul acestor reacţii este controlat termodinamic, astfel încît în majoritatea cazurilor se obţin produşi sterici în rapoarte molare apropiate de valorile de echilibru termodinamic. Astfel, în metateza olefinelor aciclice cum sînt propena, 2-butena şi 2-pentena, în prezenţa sistemelor catalitice formate din molibdat de cobalt depus pe alumină, raportul molar al produşilor de reacţie *trans*- şi *cis*-2-butena este în jurul valorii de echilibru termodinamic [2a]. Diferenţe se obţin în reacţiile 1-butenei şi 1-pentenei, stereoselectivitatea formării stereoizomerului *cis* fiind mai mare. Rezultate similare privind stereochimia reacţiei de metateză s-au obţinut şi cu alte sisteme catalitice eterogene [97, 98].

Spre deosebire de reacţia de metateză în fază eterogenă, stereochimia reacţiei în fază omogenă prezintă trăsături caracteristice distincte. Cu toate că domeniul de temperatură de lucru este restrîns în acest caz, stereoselectivitatea produşilor de reacţie

este diferită în funcţie de sistemul catalitic şi de natura substratului olefinic.

Datele stereochimice obţinute în metateza 2-pentenei cu diferite sisteme catalitice heterogene sînt diferite în funcţie de sistemul catalitic utilizat. Astfel, în prezenţa sistemului catalitic WCl_6. $EtAlCl_2$. EtOH, 2-pentena formează *cis*-2-butenă şi *cis*-3-hexenă în cantitate mai mare faţă de valoarea de echilibru termodinamic, indiferent de natura sterică a materiei prime [61]. În plus, stereoselectivitatea acestei reacţii este independentă de raportul molar Al:W din sistemul catalitic. Efectuată cu sistemul catalitic binar WCl_6. BuLi, metateza 2-pentenei duce la produşi sterici diferiţi faţă de sistemul menţionat. În aceste condiţii, raportul *trans* : *cis* al produşilor de reacţie depinde foarte mult de natura sterică a olefinei iniţiale [99]; stereoizomerul *cis* al 2-pentenei formează preferenţial produşi cu structură *cis* în timp ce stereoizomerul *trans* duce în special la produşi *trans*.

O stereoselectivitate mai mare în metateza 2-pentenei se obţine cu sisteme catalitice omogene pe bază de complecşi de molibden[100]. Reacţia în acest caz se dovedeşte a fi total controlată cinetic. Raportul stereoizomerilor din produsul de reacţie la timp scurt este mult în favoarea izomerului steric materie primă. Se constată că *cis*-2-pentena reacţionează în cea mai mare parte la *cis*-2-butenă şi *cis*-3-hexenă în timp ce *trans*-2-pentena la *trans*-2-butenă şi *trans*-3-hexenă.

Cea mai mare stereospecificitate în reacţia 2-pentenei [101] se obţine cu sistemul catalitic wolfram-carbenic $Ph_2C{=}W(CO)_5$. Efectuînd reacţia la un grad înalt de conversie(87%), *cis*-2-pentena duce la un produs cu un conţinut de stereoizomer *cis* aproape de 90% ceea ce, la conversia zero, prezintă o puritate sterică foarte mare. Surprinzător este faptul că reacţia *trans*-2-pentenei în prezenţa aceluiaşi sistem catalitic duce la un amestec de stereoizomeri *trans* şi *cis* apropiat de valorile de echilibru termodinamic.

Aplicaţii în sinteza organică şi de polimeri

La un timp scurt de la descoperire, reacţia de metateză a fost aplicată la scară industrială pentru obţinerea de olefine. Paralel s-au elaborat numeroase procedee, care folosesc reacţia de metateză pentru obţinerea benzinelor cu cifră octanică ridicată, olefinelor cu grupe funcţionale, compuşilor naturali nesaturaţi, macrociclurilor şi polimerilor. În prezent reacţia este extinsă la sinteza de poliacetilene şi de alţi compuşi nesaturaţi substituiţi cu diverse grupe funcţionale.

Procedee de sinteză a olefinelor

Primul procedeu de metateză aplicat la scară industrială (TRIOLEFIN PROCESS) efectuează reacţia propenei la etenă şi butenă (reacţie de disproporţionare), în prezenţa sistemului catalitic heterogen pe bază de oxid de molibden sau wolfram depus pe alumină [2a] (25).

$$2CH_3\text{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 \quad (25)$$

Reacţia este condusă într-un reactor tubular cu strat fix de catalizator, separarea produşilor de reacţie făcîndu-se în coloane de fracţionare adecvate, iar purificarea prin distilare normală. Procedeul prezintă avantaje economice, fiind simplu, reproductibil şi permiţînd obţinerea de olefine pure şi ieftine. Este important faptul că acest procedeu nu necesită operaţiile dificile de separare etan-etenă şi butan-butenă, care se aplică în instalaţiile curente. O variantă nouă a acestui procedu realizează metateza propenei în trei etape cu formarea unui amestec de hexene, heptene şi octene alături de etenă. In acest proces, produsul hexenă-heptenă-octenă are o linearitate de 95% şi poate fi utilizat direct în sinteza oxo a alcoolilor.

Alt procedeu industrializat [102], denumit procedeul SHOP, efectuează metateza olefinelor obţinute într-un proces complex de oligomerizare şi izomerizare cu formare de olefine interne, folosite ca materii prime la fabricarea detergenţilor. In acest procedeu, etena este oligomerizată la un amestec de olefine C_4-C_{20}, olefinele din acest amestec sînt separate în coloane de fracţionare, izomerizate la α-olefine, disproporţionate la olefine interne, iar produsul este fracţionat în coloane de distilare adecvată, cu separarea de fracţii de olefine superioare.

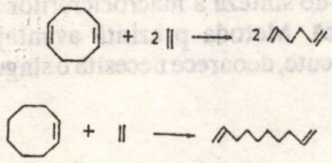
Prin aplicarea reacţiei de metateză s-au elaborat numeroase procedee de sinteză a olefinelor sau a amestecurilor de olefine folosite ca materii prime în industria chimică organică, petrochimică, a polimerilor sintetici, a compuşilor naturali. Un exemplu îl constituie procedeul de fabricare concomitentă a etenei şi butadienei prin metateza propenei [103], butadiena ia naştere prin dehidrogenarea ulterioară a fracţiunii de butene rezultate din disproporţionare şi este recirculată şi separată în faza de fracţionare. Un procedeu economic de obţinere a etenei pure din propenă efectuează metateza acesteia din urmă într-o serie de etape succesive [104]; într-o primă etapă, propena este transformată în etenă şi butenă, butena, după îmbogăţire în izomer 1-butenă prin izomerizare, este convertită la etenă, pentenă şi hexenă, iar pentena şi hexena sînt hidrogenate la pentan şi hexan, care sînt recirculaţi la instalaţia de cracare.

Izoamilena, materie primă importantă pentru industria cauciucului poliizoprenic, se obţine cu eficienţă mare prin mai multe procedee de metateză a propenei. Într-un procedeu [105] propena este transformată în izoamilenă printr- un proces în două etape; într-o primă etapă, propena este dimerizată la o fracţiune dimeră care, în continuare, este codisproporţionată cu propena în etapa a doua.

Într-un alt procedeu [106], propena este întîi disproporționată la etenă și butene, butena este dimerizată la un dimer ramificat, care este apoi codisproporționat cu etena. Alte procedee de sinteză a izoamilenei efectuează reacția de cometateză a izobutenei cu propena sau a izobutenei cu 2-butenă [107].

Propena este transformată într-o gamă mare de olefine aciclice superioare folosind diferite procese de cometateză între produșii de reacție, care se formează în etape succesive de metateză. În acest fel, 5-decena se obține din propenă în trei etape de metateză asociate cu reacții de izomerizare și dimerizare [108]. După o altă metodă, propena este transformată în olefine aciclice mai mari, de la undecenă la pentadecenă, folosind o combinație între metateză și fazele de separare a produșilor de reacție [109].

Dintre alte olefine utilizate ca materii prime în industria petrochimică se menționează neohexena și di-terț- butiletenă, care iau naștere în procesul de cometateză a izobutenei cu etena [110, 111], precum și 1, 5-hexadienă și 1, 9-decadiena, care se obțin din 1, 5-ciclooctadienă și respectiv ciclooctenă prin reacție cu etena [112, 113], (26 ,27).



Schema 26, 27

1, 5-ciclooctadiena se poate produce în aceeași instalație prin ciclodimerizarea butadienei, procedeul folosind în acest caz ca materii prime etenă și butenă.

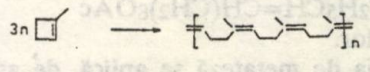
Procedee de obținere a benzinelor cu cifră octanică ridicată

La un timp relativ scurt de la aplicare, reacția de metateză a devenit o metodă eficientă folosită alături de alte procese de conversie a hidrocarburilor la fabricarea benzinelor cu cifră octanică ridicată. După un procedeu industrial, fracțiunile de etenă și butenă, rezultate prin metateza propenei, se alchilează cu izobutenă la hidrocarburi saturate cu indice ridicat de izooctan [114]. După un alt procedeu [115], fracțiunea de benzine se fragmentează prin cometateză cu etenă, se separă din produsul de reacție propena, butena, pentena sau fracțiile mai mari (C_6^+), fracțiunile C_5^+ și cele superioare se scindează din nou cu etenă obținîndu-se un produs îmbogățit în butene. Fracțiunea de butene se alchilează cu izobutan, rezultînd un produs alchilat cu un conținut ridicat în izooctan. Acest produs se combină cu fracțiunile C_5^+ și C_6^+ formînd o benzină cu cifră octanică ridicată.

O aplicare valoroasă își găsește reacția de metateză la fragmentarea sau scindarea fracțiunilor petroliere nesaturate obținute în cracarea catalitică a benzinelor. Prin reacția fracțiunii C_5 cu etenă, combinată cu disproporționarea fracțiunii bogate în propenă și urmată de dimerizarea fracțiunii izobutenice și etenice, rezultă benzine cu cifră octanică ridicată [116]. În mod similar, fracțiunea C_5 este scindată selectiv cu sau fără etenă la fracțiuni C_4, care prin alchilare duc la benzine cu cifră octanică ridicată [117].

Sinteze de compuși naturali

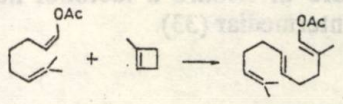
O primă aplicare interesantă a reacției de metateză pentru obținerea compușilor naturali o constituie sinteza poliizoprenului pornind de la 1-metilciclobutenă (28)



Schema 28

Acest polimer se formează prin polimerizarea prin deschidere de inel a 1 - metilciclobutenei în prezența sistemului catalitic difenilcarbenă-pentacarbonilwolfram [118]. În aceste condiții se formează un produs cu un conținut de *cis*-1,4-poliizopren cuprins între 84 și 87%, care adoptă o structură foarte apropiată de cea a compusului natural.

Sinteza acetatului de farnesil [119], un compus din clasa terpenilor, decurge prin reacție de cometateză a acetatului de geranil cu 1-metilciclobutenă în prezența sistemului catalitic WCl_6. Me_4Sn (29).



Schema 29

Deși randamentul în produsul final este mic (1-2%), metoda prezintă o perspectivă interesantă pentru sinteza de compuși din clasa terpenilor.

O clasă de compuși naturali, care se obține convenabil din reacția de metateză, o constituie cea a feromonilor. Se va menționa aplicarea reacției de metateză la cîțiva reprezentanți din această clasă. Astfel, sinteza 9-tricosena(muscalura) decurge prin cometateza 1-decenei cu 1- pentadecenă în prezență de complecși de molibden [120], sau prin cometateza 9-octadecenei cu 2-hexadecenă, a 9-octadecenei cu 1-pentadecenă sau a 1-decenei cu 2-hexadecenă în prezență de sisteme catalitice de hexaclorură de wolfram [121]. Sinteza tricosenei are loc prin reacția 9-octadecenei cu 2-hexadecenă în prezență de sisteme

catalitice pe bază de oxizi de molibden sau reniu [122]. In mod similar, decurge sinteza altor compuşi de acest tip : 13-heptacosena din 1- tetradecenă şi 2-hexadecenă, 13-nonacosena din 1- tetradecenă şi 2-octadecenă şi 14-nonacosena din 1- hexadecenă şi 2-hexadecenă. Sinteza esterilor nesaturaţi se realizează prin reacţia de cometateză a esterilor ω- nesaturaţi cu olefine; astfel, reacţia unei olefine interne sau terminale cu acetaţii ω-nesaturaţi va conduce la formarea structurilor corespunzătoare de feromoni [123] (30,31).

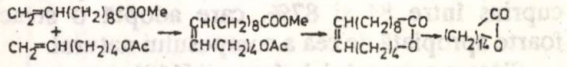
$$RCH{=}CH_2 + CH_2{=}CH(CH_2)_nOAc \longrightarrow RCH{=}CH(CH_2)_nOAc + CH_2{=}CH_2 \quad (30)$$

$$RCH{=}CHR + CH_2{=}CH(CH_2)_nOAc \longrightarrow RCH{=}CH(CH_2)_nOAc + CH_2{=}CHR \quad (31)$$

În cazul grupei R=etil şi n=8 s-a obţinut, cu o selectivitate de 24,4%, compusul:

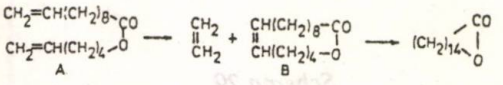
$C_2H_5CH{=}CH(CH_2)_8OAc$ din clasa feromonilor.

Reacţia de metateză se aplică, de asemenea, la sinteza compuşilor naturali din clasa macrolidelor, compuşi greu de obţinut prin metodele convenţionale. In acest fel, sinteza exaltolidei [124] decurge fie prin cometateza 11-undecenoatului de metil cu acetatul de hexenil urmată de hidrogenare şi ciclizare a produsului intermediar (32),



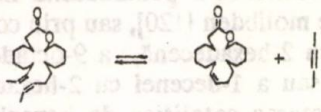
Schema 32

fie din lactona nesaturată (A) prin metateză şi hidrogenare ulterioară a lactonei nesaturate (B) obţinute intermediar (33).

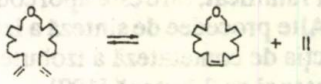


Schema 33

Macrolidele superioare ca 9-octadecen-18-lida şi 10-eicosa-20-lida se obţin prin reacţie de ciclizare matematică a lactonelor lineare nesaturate corespunzătoare, acestea fiind obţinute uşor prin lactonizarea acizilor şi alcoolilor respectivi [125] (35 şi 35)

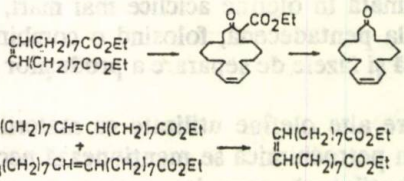


Schema 34



Schema 35

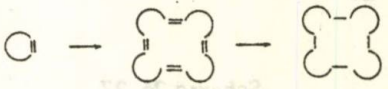
Cibetona (9-cicloheptadecenona), folosită pe larg în parfumerie, este accesibilă prin ciclizarea 9-octadecen-1, 18-dioatului de etil, care la rîndul lui se obţine prin metateza oleatului de etil (36, 37).



Schema 36, 37

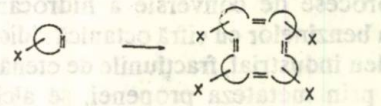
Sinteze de macrocicluri, catenani şi noduri

Reacţia de metateză a cicloolefinelor oferă o metodă directă de sinteză a macrociclurilor cu structură carbociclică. Metoda prezintă avantaj faţă de metodele cunoscute, deoarece necesită o singură etapă de reacţie (38).



Schema 38

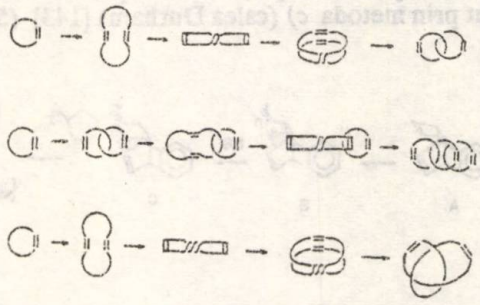
Carbociclurile astfel obţinute pot fi ulterior hidrogenate sau substituite cu grupe funcţionale. În cazul în care cicloolefina iniţială are o grupă funcţională, se obţin direct prin această metodă macrocicluri cu grupe funcţionale (39, X=COOR, CN).



Schema 39

Carbocicluri cu un conţinut de atomi de carbon pînă la C_{120} s-au preparat prin metateza ciclooctenei cu sistemul catalitic WCl_6. $EtAlCl_2$. EtOH, lucrînd în condiţii de reacţie blînde [126]. Prin modificarea condiţiilor de reacţie, se schimbă substanţial selectivitatea compuşilor macrociclici în favoarea unei anumite structuri. Metoda devine în aceste condiţii deosebit de selectivă pentru sinteza anumitor structuri carbociclice dorite. In mod similar, metateza

ciclododecenei în prezența sistemului catalitic menționat duce la formarea de carbocicluri având o gamă diferită de atomi de carbon [127]. Prin metateza ciclooctenei și ciclododecenei, în anumite condiții, se obțin compuși cu structuri ciclice întrepătrunse din clasa catenanilor și nodurilor [128]. Formarea lor se explică prin reacții de metateză intra și intermoleculare, însoțite de semirăsuciri ale carbociclurilor în etapele intermediare de reacție (40, 41, 42).

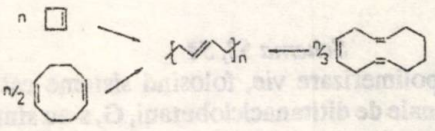


Schema 40, 41,42

Sinteze de polialchenameri

Un domeniu relativ recent, în care metateza cicloolefinelor și-a dovedit un potențial mare de dezvoltare, îl constituie sinteza de polialchenameri. Această reacție permite, pe de o parte, obținerea directă de polialchenameri și copolialchenameri cu proprietăți interesante de elastomeri și materiale plastice, precum și conversia chimică a polialchenamerilor prin reacții de inserție, reticulare sau ramificare, formînd produși cu proprietăți noi, deosebit de valoroși.

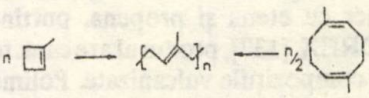
Polibutadiena sau polibutenamerul, fabricată în prezent pe scară largă prin polimerizarea butadienei, ia naștere prin metateza ciclobutenei, 1,5-ciclooctadienei sau 1, 5, 9-ciclododecatrienei (43).



Schema 43

Recent, polimerizarea vie a ciclobutenei, în prezența sistemului catalitic $W(CHtBu)(NAr)(OtBu)_2$. PMe_3, a condus la un produs cu un indice de polidispersie (IPD) de 1,03, cu masă moleculară controlabilă și linearitate avansată [129].

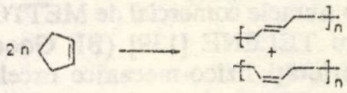
Sinteza poliizoprenului, polimer cunoscut și sub denumirea de poli-1-metilbutenamer, se realizează prin metateza 1-metil-ciclobutenei și a 1, 5-dimetil-1, 5-ciclooctadienei (44)



Schema 44

Reacția 1-metilciclobutenei cu sistemul carbenic $Ph_2C{=}W(CO)_5$ a dus la formarea unui poliizopren cu un conținut foarte ridicat de structură *cis* (90%), având proprietăți bune de elastomer [130].

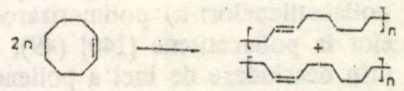
Polipentenamerul, un elastomer cu proprietăți apropiate de ale cauciucului natural, a fost obținut pe scară largă cu un număr mare de sisteme catalitice, imediat după descoperirea reacției de metateză[131-133]. Prin polimerizare prin deschidere de inel, ciclopentena formează trans-sau cis - polipentenamer, în funcție de sistemul catalitic [134] (45)



Schema 45

Trans-polipentenamerul, datorită proprietăților sale valoroase de elastomer, este cercetat intens în prezent în vederea industrializării, eforturile fiind îndreptate spre rezolvarea unor aspecte economice legate de sursa de materie primă.

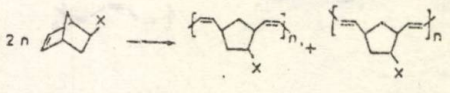
Prin polimerizarea prin deschidere de inel a ciclooctenei se formează *trans*- și *cis*- polioctenamer, în funcție de sistemul catalitic [135] (46).



Schema 46

Produsul cu un conținut ridicat de stereoizomer *trans* are proprietăți excelente de prelucrare și caracteristici fizice deosebite în amestecuri cu alte cauciucuri. În prezent *trans*-polioctenamerul se fabrică la scară industrială sub numele de VESTENAMER (Hüls AG) printr-un procedeu în care ciclooctena se obține pornind de la butadienă prin dimerizare și hidrogenare ulterioară [136].

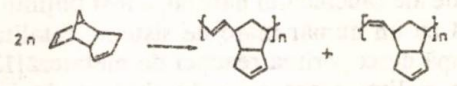
Polinorbornena și derivații ei substituiți (X=H, alchil, CN, COOR) oferă o clasă de polimeri cu proprietăți deosebite de elastomeri sau mase plastice. Polimerul se obține ușor, sub formă de *cis*- sau *trans*-stereoizomer, în funcție de sistemul catalitic (47).



Schema 47

Fabricat pe scară industrială sub formă de copolimer cu etena şi propena, purtînd numele de NORSOREX [137], produsul are caracteristici superioare în compoziţiile vulcanizate. Polimerii preparaţi din derivaţi de norbornenă au, de asemenea, proprietăţi speciale de elastomeri sau mase plastice.

Polimerizarea diciclopentadienei în prezenţă de catalizatori de wolfram sau molibden conduce la poli(diciclopentadienă) avînd structura cu *trans* sau *cis*, în funcţie de sistemul catalitic (48).



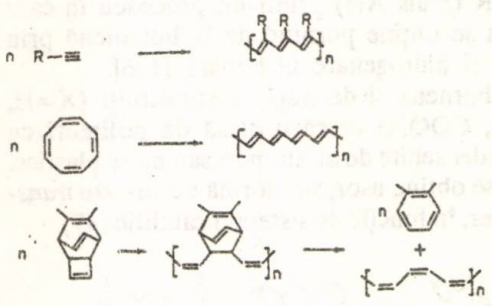
Schema 48

Produsul este fabricat prin procedeele RIM (Reaction Injection Moulding) şi RTM (Resin Transfer Moulding) sub numele comercial de METTON [138] (Hercules) sau TELENE [139] (BF Goodrich) şi prezintă proprietăţi fizico-mecanice excelente ca: modul ridicat, rezistenţă mare la tracţiune sau impact, stabilitate hidrolitică superioară şi rezistenţă la agenţi de oxidare.

Sinteze de poliacetilene

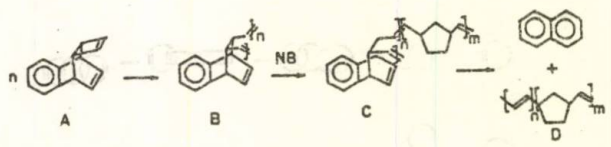
Reacţia de metateză oferă o cale nouă de sinteză a poliacetilenelor, polimeri cu proprietăţi electrice remarcabile. Produşii astfel obţinuţi au un grad de poldispersie scăzut, puritate structurală avansată, iar la dopare cu agenţi reducători sau oxidanţi prezintă caracteristici bune de conductori electrici.

Se folosesc cîteva metode principale pentru sinteza poliacetilenelor: *a)* polimerizarea directă a acetilenelor la poliacetilene [140] (49); *b)* polimerizarea prin deschidere de inel a polienelor ciclice conjugate de exemplu ciclooctatetraena [141] (50) şi *c)* sinteza unor polimeri precursori din monomeri policiclici (monomeri Feast), care prin tratament ulterior, termic sau catalitic, duc la poliacetilene (calea Durham) [142] (51).



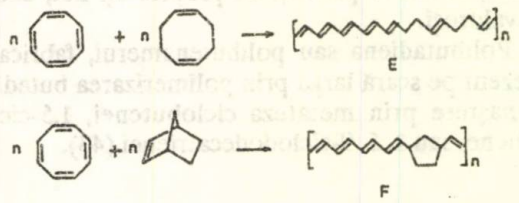
Schema 49, 50, 51

Deoarece mulţi dintre polimerii conductibili convenţionali ca poliacetilena sînt insolubili şi greu de prelucrat, sinteza de poliacetilenă prin metateză oferă o cale avantajoasă, polimerii precursori fiind în general solubili şi greu de prelucrat. În plus, bloccopolimerii acetilenelor cu cicloolefinele au proprietăţi cu totul noi, în funcţie de natura monomerilor şi microstructura produsului, în această formă fiind uşor utilizabili. Un exemplu interesant îl constituie copolimerul poliacetilenă-polinorbornenă, obţinut prin metoda *c)* (calea Durham) [143] (52).



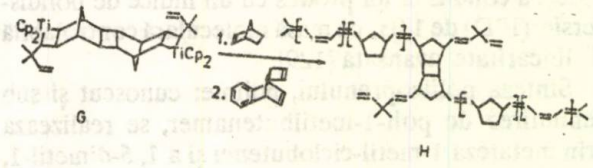
Schema 52

Conform acestei metode, un polimer viu, precursor de poliacetilenă (B), preparat din monomerul Feast, (A), în prezenţă de sisteme catalitice pe bază de titanaciclobutani, este copolimerizat cu norbornenă, în prezenţa aceluiaşi catalizator, la un nou precursor de poliacetilenă (C), aceasta din urmă prin tratament termic conducînd, cu eliminarea moleculelor de naftalină, la bloccopolimerul acetilenei cu norbornena, (D). Alt exemplu îl constituie copolimerii E şi F obţinuţi din ciclooctatetraenă şi 1, 5-ciclooctadienă sau norbornenă, în prezenţa sistemelor catalitice de acelaşi tip [144] (53, 54).



Schema 53, 54

Prin polimerizare vie, folosind sisteme catalitice difuncţionale de dititanaciclobutani, G, s-au sintetizat şi copolimeri tribloc poliacetilenă-polinorbornenă-poliacetilenă, H, pornind de la norbornenă monomer Feast [145] (55).



Schema 55

Dibloc şi tribloccopolimerii conţinînd poliacetilenă astfel obţinuţi conferă proprietăţi noi produşilor, crescînd potenţialul lor de aplicare la scară industrială.

Bibliografie

1. DRĂGUŢAN, V., BALABAN, A., T., şi DIMONIE, M., Metateza Olefinelor şi Polimerizarea prin deschidere de Inel a Cicloolefinelor, Ed. Academiei, Bucureşti, 1981
2.a BANKS, R., L., şi BAILEY, G., C., Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Develop., **3**, 170, 1964
b. CALDERON, N., CHEN, H., Y., şi SCOTT, K., W., Tetrahedron Letters, 1967, p. 3327
3. ELEUTERIO, H., Brevet S.U.A., nr. 3074918, 1963; Chem. Abstr. **55**, 16005, 1961
4. BANKS, R., L., Brevet S.U.A., nr. 3261879, 1966; Chem. Abstr. **65**, 12105e, 1966
5. CRAIN, D., L., Brevet Belgia, nr. 691711, 1967
6. TURNER, L., HOWMAN, E., J., şi BRADSHAW, C., P., C., Brevet Anglia, nr. 1056980, 1967; Chem. Abstr. **66**, 75651, 1967
7. BRADSHAW, C., P., C., HOWMAN, E., J., şi TURNER, L., J. Catalysis, **7**, 1967, p. 269
8. BRADSHAW, C., P., C., Brevet Germania, nr. 1900490, 1969 ; Chem. Abstr. **71**, 90763, 1969
9. CALDERON, N., şi alţii, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 4133.
10. HECKELSBERG, L., F., Brevet Franţa, nr. 1562396, 1969; Chem. Abstr. **71**, 93357, 1969
11. HERISSON, J., L., şi CHAUVIN, Y., Brevet Germania, nr. 2008246, 1970
12. KATZ, T., J., şi McGINNIS, J., L., J. Am. Chem. Soc. **99**, 1977, p. 1903
13. UCHIDA, A., şi alţii, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **10**, 1971, p. 372
14. SCOTT, K., W., şi alţii, Adv. Chem. Ser., **91**, 1969, p. 399.
15. RAY, G., C., şi CRAIN, D., L., Brevet Belgia, nr. 694420, 1967
16. MANGO, F., D., Brevet S.U.A., nr. 3424811, 1969
17. HECKELSBERG, L., F., BANKS, R., L., şi BAILEY, G., C., J. Catalysis **13**, 1969, p. 99
18. KÜPPER, F., W., şi STRECK, R., Makromol. Chem. **175**, 1974, p. 2055
19. PENNELLA, F., BANKS, R., L., şi BAILEY, G., C., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1968, p. 1548
20. HUMMEL, K., şi AST, W., Makromol. Chem. **166**, 1973, p. 39
21. HUMMEL, K., şi alţii, Makromol. Chem. **166**, 1973, p. 45
22. CHEVALIER, P., SINOU, D., şi DESCOTES, G., Bull. Soc. Chim. France, 1975, p. 2254
23. HUMMEL, K., şi IMAMOGLU, Y., Colloid. Polym. Sci. **253**, 1975, p. 225
24. VERKUIJLEN, E., şi BOELHOUWER, C., Fette. Seifen. Anstrichm. **78**, 1976, p. 444
25. FOSTER, G., Brevet Germania, nr. 2063150, 1971
26. WASSERMAN, E., BEN-EFRAIM, D., A., şi WOLOVSKY, R., J. Am. Chem. Soc. **90**, 1968, p. 3286
27. WOLOVSKY. R., J. Am. Chem. Soc. **92**, 1970, p. 2132
28. WILSON, S., R. şi SHALK, D., E., J. Org., Chem., **41**, 1976, p. 3928; STRECK, R., Chem, Ztg. **99**, 1973, p. 395
29. ROSSI, R. şi GIORGI, R., Chim. Ind., **58**, 1976, p. 517;VILLEMIN, D., Tetrahedron Letters, 1980, p. 1715
30. DALL'ASTA, G., Rubber Chem. Technol. **47**, 1974, p. 511
31. BAILEY, G., C., Catalysis Revs. **3**, 1969, p. 37
32. BANKS, R., L., Top. Curr. Chem. **25**, 1972, p. 39
33. CALDERON, N., Acc. Chem. Res. **5**, 1972, p. 127
34. DRĂGUŢAN, V., Studii Cerc. Chim. **20**, 1972, p. 1171
35. HOCKS, L., Bull. Soc. Chim. France, 1975, p. 1893
36. KATZ, T., J., Adv. Organomet. Chem. **16**, 1978, p. 283
37. GRUBBS, R., H., în Comprehensive Organometallic Chemistry, WILKINSON, G., Ed. Pergamon, Oxford **8**, 1982, p. 449
38. MOL, J., C. şi MOULIJN, J., A., Adv. Catalysis **24**, 1975, p. 131
39. TAUBE, R. şi SEYFERTH, K., Wiss. Z. Techn., TH Leuna-Merseburg, **17**, 1975, p. 350
40. BENCZE, L. şi MARKO, L., Magy. Kem. Lapja **27**, 1972, p. 213; ROONEY, J., J. şi STEWART, A., Catalysis **1**, 1977, p. 277
41. DRĂGUŢAN, V., BALABAN, A., T. şi DIMONIE, M., Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins, John- Wiley, New York, 1985
42. IAMAMOGLU, Y., ZUMREOGLU-KARAN, K. şi AMASS, A., J., Olefin Metathesis and Catalysts, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1989
43. IVIN, K., J., Olefin Metathesis, Academic Press, London, 1983
44. HECKELSBERG, L., F., Brevet Africa de sud, nr. 6801408, 1968; Chem. Abstr. **70**, 1969, p. 9924
45. BANKS, R., L., Brevet S.U.A. nr. 3833606, 1975
46. HECKELSBERG, L. F., BANKS, R. L. şi BAILEY, G., C., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **8**, 1969, p. 259
47. x x x British Petroleum Co., Brevet Anglia, nr. 1054864, 1964
48. x x x British Petroleum Co., Brevet Anglia, nr. 1064829, 1964
49. x x x British Petroleum Co., Brevet Anglia, nr. 1105563, 1965
50. x x x British Petroleum Co., Brevet Anglia, nr. 1105564, 1965
51. x x x British Petroleum Co., Brevet Anglia, nr. 1093784, 1965
52. PALMER, N., M. şi McGRATH, B., P., Brevet Germania, nr. 1945282, 1970
53. VAN HELDEN, R., KOHL, C., P. şi VERBRUGGE, P., A., Brevet Germania, nr. 2109011, 1971
54. BANKS., R., L., Brevet S.U.A., nr. 3442969, 1969
55. TURNER, L. şi WILLIAMS, K., V., Brevet Anglia nr. 1096200, 1967
56. HECKELSBERG, L., F., Brevet S.U.A., nr. 3340322, 1967
57. McGINNIS, J., KATZ, T., J. şi HURWITZ, S., J. Am. Chem. Soc. **98**, 1976, p. 605
58. KATZ, T., J., McGINNIS, J. şi ALTUS, C., J. Am. Chem. Soc. **98**, 1976, p. 606
59. GRUBBS, R., H., Science. **273**, 1989, p. 907
60. SCHROCK, R., R. şi FELDMAN, J., Progress Inorg. Chem. **39**, 1991, p. 1
61. CALDERON, N. şi alţii, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1968, p. 4133
62. UCHIDA, A. şi alţii, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **10**, 1971, p. 372
63. NAKAMURA, R. şi alţii, Chem. Letters, 1976, p. 1019
64. VAN DAM, P., B. şi BOELHOUWER, C., Rect. Kin. Catal. Lett. **1**, 1974, p. 165
65. ZUECH, E., A. şi alţii, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1970, p. 528
66. IMAMOGLU, Y., ZUMREOGLU-KARAN, B. şi AMASS, A., J., Olefin Metathesis and Catalysts, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1989
67. DALL'ASTA, G. şi CARELLA, G., Brevet Italia nr. 784307, 1966
68. SINGLETON, D., M., Brevet Franţa nr. 2013672, 1968; BENCZE, L. şi MARKO, L., J. Organomet. Chem. **69**, C19, 1974

69. CALDERON, N. şi CHEN, N., Y. Brevet Anglia nr. 1125529, 1968
70. WASSERMAN, E., BEN-EFRAIM, D., A. şi WOLOVSKY, R., J. Am. Chem. Soc. **90**, 1968, p. 3286
71. WOLOVSKY, R., J. Am. Chem. Soc. **92**, 1970, p. 2132
72. xxx Shell Intl. Res. Maatschapij., Brevet Franţa nr. 2132099, 1972
73. HUGHES, W., B. şi ZUECH, E., A., Brevet S.U.A. nr. 3562178, 1971
74. WANG, J., L., BROWN, M. şi MENAPACE, H., R., Brevet Germania nr. 2158990, 1972
75. KUBICEK, D., H. şi ZUECH, E., A., Brevet S.U.A. nr. 3558520, 1971
76. KUBICEK, D., H. şi ZUECH, E., A., Brevet S.U.A. nr. 3703561, 1972
77. ZUECH, E., A., Brevet Franţa nr. 1575778. 1969
78. ZUECH, E., A., Brevet S.U.A. nr. 3865892, 1975
79. KUBICEK, D., H. şi ZUECH, A., Brevet S.U.A. nr. 3670043, 1972
80. WANG, J., L. şi MENAPACE, H., R., J. Catalysis, **26**, 1972, p. 455
81. KROUSE, S., A., SCHROCK, Macromolecules, **22**, 1989, p. 2569
82. CALDERON, N. şi alţii, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1968 p. 4137
83. DRĂGUTAN, V., Studii Cerc. Chim. **20**, 1972, p. 1191
84. BEGLEY, J., W. şi WILSON, R. T., J. Catalysis, **9**, 1967, p. 375
85. LEWIS, M., J. şi WILLS, G., B., J. Catalysis, **15**, 1969, p. 140
86. MOFFAT, A., J. şi CLARK, A., J. Catalysis, **17**, 1970, p. 264
87. LIN, C., J., ALDAG, A., W. şi CLARK, A., J. Catalysis, **45**, 1976, p. 287
88. DAVIE, D., S., WHAN, D., A. şi KEMBALL, C., J. Catalysis, **24**, 1972, p. 272
89. LUCKNER, R., C., McCONCHIE şi WILLS, G., B., J Catalysis, **28**, 1973 p. 63
90. HATTIKUDUR, U., R. şi THODOS, G., Adv. Chem. Ser., **133**, 1974, p. 80
91. ISMAYEL-MILANOVIC, A. şi alţii, J. Catalysis, **31**, 1973, p. 408
92. HUGHES, W., B., J. Am. Chem. Soc., **92**, 1970 p. 523
93. BRADSHAW, C., P., C., HOWMAN, E., J. şi TURNER, L., J. Catalysis, **7**, 1967, p. 269
94. HERISSON, J., L. şi CHAUVIN, Y., Makromol. Chem. **141**, 1970, p. 161
95. IVIN, K., J., în:Olefin Metathesis and Catalysts, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1989
96. KATZ, T., J. şi McGINNIS, J., J. Am. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 1592
97. FURUKAWA, S., Kogyo Kagaku Zasshi, **74**, 1971. p. 2471
98. DAVIE, E., S. şi alţii, J, Catalysis, **24**, 1972, p. 272
99. WANG, J., L. şi MENAPACE, H., R., J. Org. Chem. **33**, 1968, p. 3794
100. HUGHES, W., B., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969, p. 431
101. KATZ, T., J. şi HERSCH, H., Tetrahedron Letters, 1977, p. 585
102. FREITAS, E., R. şi GUM, C., R., Chem. Eng. Progr., **75**, 1979, p. 73
103. JOHNSON, P., H., Hydrocarbon Processing, **46**, 1967, p. 149
104. DIXON, R., E., Brevet S.U.A., nr. 3485890, 1969
105. BANKS, R., L., Brevet S.U.A., nr. 3538181, 1970
106. DIXON, R., E. . şi HUTTO, J., E., Brevet S.U.A., nr. 3544649 1970
107. BANKS, R., L. şi REGIER, R., B., Ind. Chem. Eng. Prod. Res. Develop. **10**, 1971, p. 46
108. HECKELSBERG, L., F., Brevet S.U.A., nr. 3485891, 1967
109. KENTON, J., R., CRAIN, D., L. şi KLEINSCHMIDT, R., F., Brevet S.U.A., nr. 3491163, 1970
110. REUSSER, R., E., Brevet S.U.A., nr. 3729524, 1973
111. REUSSER, R., E. şi TURK, S., D., Brevet S.U.A., nr. 3760026, 1974
112. VIVES, VAN C., Brevet S.U.A., nr. 3786111, 1974
113. VIVES, VAN C., şiREUSSER, R., E., Brevet S.U.A., nr. 3792102, 1971
114. LOGAN, R., S. şi BANKS, R., L., Hydrocarbon Processing, **47** 1968, p. 135
115. BANKS, R., L., Brevet S.U.A., nr. 3785957, 1974
116. BANKS, R., L., Brevet S.U.A., nr. 37676565, 1973
117. BANKS R., L., Brevet S.U.A., nr. 3785956, 1974
118. KATZ, T., J., McGINNIS, J., şi ALTUS, C., J. Am. Chem. Soc. **98**, 1976, p. 606
119. WILSON, S., R. şi SHALK, D., E., J. Org. Chem., **41**, 1976, p. 3298
120. ROSSI, R., Chim. Ind. (Milan), **57**, 1975, p. 242
121. KÜPPER, F., W. şi STRECK, R., Chem. Ztg., **99**, 1975, p. 464
122. KÜPPER, F., W. şi STRECK, R., Z. Naturforsch., **31B**, 1976, p. 1256
123. LEVISALLES, J. şi VILLEMIN, D., Tetrahedron, **36**, 1980, p. 3181
124. VILLEMIN, D., Tetrahedron Letters, 1980, p. 1715
125. TSUJI, J. şi HASHIGUCHI, S., Tetrahedron Letters, 1980, p. 2955
126. WASSERMAN, E. şi alţii, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1969, p. 399
127. WOLOVSKY, R. şi NIR, Z., Synthesis, 1972, p. 134
128. BEN-EFRAIM, D., A., BATICH, C. şi WASSERMAN, E., J. Am. Chem. Soc. **92**, 1970, p. 2133
129. WU, Z., WHEELER, D., R. şi GRUBBS, R., H., J. Am. Chem. Soc., **114**, 1992, p. 146
130. KATZ, T., J., McGINNIS, J. şi ALTUS, C., J. Am. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 606
131. GÜNTHER, P. şi alţii, Angew. Makromol. Chem., **14**, 1970, p. 87
132. AMASS, A., J., Brit. Polymer. J., **4**, 1972, p. 327
133. DALL'ASTA, G., Rubber. Chem. Technol., **47**, 1974, p. 511
134. NATTA, G, DALL'ASTA, G. şi MAZZANTI, G., Angew. Chem., **76**, 1964, p. 765
135. NATTA, G. şi alţii, Makromol. Chem., **91**, 1966, p. 87
136. DRÄXLER, A., Kautsch. Gummi. Kunstst., **81**, 1980, p. 185
137. DELLIOU, P., L., Rev. Gen. Cautch. Plast., **54**, 1977, p. 77
138. x x x Chem. Week, **44**, (oct. 9, 1985); Plast. World **22** (May), 1985.
139. TENNEY, L., P., ANTEC '82, San Francisco, 1982
140. KATZ, T., J., LEE, S., J. şi SHIPPEY, M., A., J. Mol. Cat., **8**, 1980, p. 219
141. KLAVETTER, F., L. şi GRUBBS, R., H., J. Am. Chem. Soc., **110**, 1988, p. 7807
142. EDWARDS, J., H. şi FEAST, W., J., Polymer, **21**, 1980, p. 595
143. KLAVETTER, F., L. şi GRUBBS, R., H., Synth. Met., **26**, 1988, p. 311
144. KLAVETTER, F., L. şi GRUBBS, R., H., Synth. Met., **28**, 1989, p. D105
145. STELZER, F., GRUBBS, R., H. şi LEISING, G., Polymer, **32**, 1991, p. 1851

Amintiri despre profesorul Costin D. Nenițescu

Se scurg anii, cum se scutură una după alta frunzele în toamnele tîrzii, nostalgica lor plecare o simțim mereu și mereu în suflete, în inimi, în întreaga noastră ființă. Uneori amintirile sînt necesare, deoarece unele trăiesc, sînt mereu vii, chiar tonifiante pentru cei care nu pot uita, și atunci, viața își urnește povara spre un undeva dorit cu nestăvilită și nepotolită sete de nemurire.

O astfel de amintire, o flacără mereu arzîndă a științei românești o constituie savantul Costin D. Nenițescu. Dacă ar fi trăit, Magistrul, cum era numit de cei care l-au cunoscut, ar fi fost purtătorul a 90 de ani. Povară ? Nu!

Pe umerii acestui om anii se puteau sprijini cu multă și perfectă siguranță unul lîngă altul, fiindcă savantul, profesorul, dar mai ales omul Costin D. Nenițescu știa să-i trăiască cu profunzime, cu dăruire dumnezeiască. "Era ca o flacără arzătoare. Se consuma în sine și răspîndea în juru-i știința și căldura." (Glatz Alice Maria, doctor docent).

În laborator, în sălile de curs, pe stradă sau între prieteni, C.D. Nenițescu era mereu altul: cînd sobru, sever, măreț, cînd blînd, duios și deosebit de vesel.

Cunoscuții, foștii lui studenți vorbesc despre acest mare om de știință ca despre un prieten sincer și foarte apropiat. O întîlnire cu el avea menirea benefică de a restabili adevărul zdruncinat. "Nu ierta pe nimeni, dacă greșea, deoarece el însuși era de o pedanterie desăvîrșită, sever cu sine și cu tot ce făcea, astfel că foarte mulți îi apreciau înalta ținută științifică." (Teodorescu Lucian, doctor inginer).

Temperament puternic dezlănțuit, avea intuiții strălfulgerătoare și arunca adevărate fascicule de lumină peste ținuturi inaccesibile pînă la el, avansînd sugestii surprinzătoare, de o fertilitate deosebită și neobișnuită. Astfel, el a reușit să deschidă, după cum bine se cunoaște, un imens cîmp cercetării de specialitate. "Era un erudit. Această faimă s- a impus repede, încă din anii tinereții, prin talentul său de dascăl, prin limpezimea în gîndire și precizia în expuneri." (Glatz Alice Maria, doctor docent).

Încercăm să pătrundem cu pioșenie și respect în lumea tainică a omului Costin D. Nenițescu. Avem, firește, emoții gîndind că ar putea să ne respingă. Știm că a fost un mare chimist, că a trăit mult în lumea formulelor, atît de aride pentru alții, știm că i se spunea "Magistrul" și ne temem puțin.

Dar, contrar acestor așteptări, ne întîmpină "un om obișnuit, cu o privire limpede, primitoare și plină de întrebări. Ne captivează de indată prin ținuta sa ce impune aproape venerație." (Glatz Alice Maria, doctor docent). "Din cînd în cînd se uita la ceas. Pentru el timpul este foarte prețios. Totuși ne asculta cu răbdare, ne sfătuiește, ne face observații dure chiar, fără ocolișuri." (Badea Florin, profesor doctor inginer).

Pentru profesorul C.D. Nenițescu, tinerii studenți îi erau nespus de apropiați, deși aparent îi ținea la distanță. El dorea formarea lor științifică și, în același timp - formarea lor ca oameni. "Se vedea limpede că profesorul prețuia mult prietenia studenților săi pe care cred că știa că-i fascinează" (Drăguțan Ileana, doctor inginer).

În personalitatea lui C.D. Nenițescu, putem afirma că se îngemănau în cel mai fericit mod mai multe ființe

deosebite: savantul, intelectualul de geniu, profesorul sever şi respectat, cu omul bun, blînd, expansiv, îndrăgostit de frumos, iubitor de natură.

Mulţi dintre prietenii săi vorbesc despre excursiile montane la care profesorul participa ca un neîntrecut temerar.

"Urca pe munte, fără să se uite înapoi. Pe munte, şi în ştiinţă, trebuia să-l poţi urma." (Drăguţan Ileana, doctor inginer)

"Munţii Bucegi îi cunoştea foarte bine, fiindcă îi străbătuse adesea din copilărie." (Glatz Alice Maria, doctor docent)

Muntele şi culmile lui nu constituiau pentru Magistru un obstacol. Savura atît plăcerea drumului în sine, în care găsea o relaxare după orele lungi petrecute în laborator, cît mai ales bucuria atingerii ţelului dorit: un vîrf semeţ, o vale sau un plai de munte plin de soare, o cabană izolată de lume. Satisfacţia lui era oricînd la fel de mare, pentru că ştia să-şi dorească sieşi în primul rînd, că orice în viaţă este cu putinţă, cu efort şi voinţă.

Ambiţia acestui om era nemăsurată. Tenacitatea sa, dorinţa de a învinge, erau de invidiat. Se afla veşnic în luptă cu el însuşi, cu cei din jur şi chiar cu universul întreg. Toate acestea la un loc au definit omul C.D. Nenițescu, aşa cum l-au apreciat cei care l-au cunoscut, l-au stimat şi iubit.

Este o recunoaştere generală a savantului chimist C.D. Nenițescu - "omul de ştiinţă de neînlocuit". (Drăguţan Valerian, doctor inginer)

Totuşi mereu ne vom aminti despre Magistrul C.D. Nenițescu care dincolo de catedră era un om de suflet şi un caracter deosebit. Se spune că era excentric în unele momente, în relaţiile cu cei din jur, apatic şi aparent indiferent. Cel care i se adresa avea senzaţia că nu e urmărit şi era pe cale să-şi piardă răbdarea. Poate tocmai această simulată indiferenţă îl făcea pe acesta să se aprindă şi să dea ce avea mai bun în el, să-şi descopere adevarata fire, iar cînd era vorba despre studenţi ştia ca nimeni altul să le stimuleze setea de cunoştiinţe. Ce minunată artă !

La examene era deosebit de exigent, fiindcă nu suporta mediocritatea, în toate formele ei de manifestare. Unii dintre foştii studenţi îşi amintesc că la el, în sesiunea din vară nu promovau decît 30% dintre aceştia.

Pretutindeni, C.D. Nenițescu nu a fost niciodată singur avînd, după cum se ştie, în soţia sa, prima şi principala sa colaboratoare. Împreună au avut nenumăraţi prieteni sinceri şi devotaţi.

"Fiind o prezenţă aproape hipnotică, Magistrul atrăgea magnific pe cei din jurul său." (Iordache Florin, doctor inginer). El ştia să se impună prin simpla lui prezenţă, conştient fiind de capacităţile cu care era înzestrat. Era o apariţie bizară, electrizantă. Se pare că geniile au astfel de apariţii. C.D.Nenițescu a fost un geniu. Unul dintre foştii săi studenţi, Iordache Florin, l-a asemuit, în ştiinţă, cu marele Eminescu, în poezie.

Deşi sobru, în general, unii afirmă că "avea şi un deosebit simţ al umorului, de aceea era pentru mulţi un partener de discuţii deconectante." (Teodorescu Lucian, doctor inginer).

Ne-am putea întreba cum putea să cuprindă o singură inimă atîta voluptate, atîta optimism. Ştiu însă, că omul C.D. Nenițescu privea direct, sigur şi pătrunzător natura şi lumea pe care o înţelegea şi o cunoştea nu numai din cărţi şi laborator, dar şi direct privind cerul şi pădurea sau ascultînd glasul munţilor. Nu se supăra cînd prietenii săi făceau o glumă bună, o savura cu sinceritate şi se înveselea ca un copil. "Era înzestrat cu un umor plin de rafinament." (Roşca Sorin, profesor doctor inginer).

"Temperament vulcanic, nu a erupt niciodată. Ştia foarte bine să se stăpînească, dar nu era prea uşor să-i stai atunci în preajmă." (Drăguţan Ileana, doctor inginer). "Sinceritatea şi farmecul său dominau aureola care-l înconjura pe Magistru. De aceea, el focaliza neobosit atenţia celor din jur." (Stănescu Mihaela, doctor inginer).

Voinţă, dîrzenie, tărie şi ascunsă blîndeţe se îngemănau în cel mai fericit caz în această natură umană cumpătată şi echilibrată. Avea, după cum au constatat prietenii săi, nenumărate daruri înnăscute ale minţii şi în egală măsură virtuţi ale caracterului. "A fost însoţit mereu de un puternic şimţ al dreptăţii care uneori l-a dus pînă la autodistrugere." (Badea Florin, profesor doctor inginer).

Omul C.D. Nenițescu a dovedit în permanentă credinţă dăruită cauzelor bune şi pasiunii dezinteresate de a sluji pînă la capăt "s-a manifestat chiar şi violent faţă de nedreptate şi a fost ataşat adevărului, oricît de crud ar fi fost el." (Iordache Florin, doctor inginer).

Pe foarte mulţi i-a surprins interesul deosebit şi statornic spre domenii ca: istorie, arta, alpinism şi turism, muzica şi literatura. Că a iubit şi literatura este lesne de înţeles dacă ne amintim că C.D. Nenițescu era nepotul poetului român Ioan S. Nenițescu cunoscut în epocă mai ales prin volumul de versuri "Pui de lei".

Realizările şi caracterul său, unii cunoscuţi l-au asemuit unui pisc de munte greu de atins. "Cred însă că este un fel de Everest." (Stănescu Mihaela, doctor inginer).

Puterea de a influenţa pe cei din jur a omului şi a savantului C.D. Nenițescu, a rodit în timp, pentru că profesorul a ştiut să dea, dar să şi ceară, cîntărind corect şi cu răbdare.

Învăţăceii au văzut în el "un titan al ştiinţei româneşti" (Iordache Florin, doctor inginer) şi au considerat că "Magistrul C.D. Nenițescu şi-a pus amprenta pe întreaga lor viaţă." (Ilie Dinulescu, doctor inginer). Cei mai mulţi recunosc influenţa pe care a avut-o asupra personalităţii lor, pentru că "şi l-au ales ca ideal în viaţă." (Stănescu Mihaela, doctor inginer, Enescu Lucian, conferenţiar doctor inginer). Pentru alţii "savantul erudit şi fermecător este un om a cărui absenţă o simt şi astăzi" (Drăguţan Ileana, doctor inginer), iar mulţi îl consideră şi în prezent pe Magistrul C.D. Nenițescu, ca parte indisolubilă din viaţa lor, încît afirmă: "El este la fel de viu ca-n prima zi cînd l-am cunoscut." (Badea Florin, doctor inginer).

Despre savantul C.D. Nenițescu s-au scris şi se vor scrie multe, pentru că există o vastă operă ştiinţifică. Despre omul C.D. Nenițescu nu s-a vorbit deloc sau aproape deloc.

Noi am încercat să pătrundem în sufletul atît de complex al Magistrului C.D. Nenițescu, să-i descoperim, pentru dumneavoastră, trăsături necunoscute. Cu ajutorul unor vechi prieteni, colaboratori şi foşti studenţi am lăsat o fereastră deschisă spre un astru care nu va apune niciodată. Lumina lui va străluci mereu, atîta vreme cît oamenii vor iubi pe acest pămînt viaţa şi valorile ei, pentru care omul C.D. Nenițescu a existat.

" Cu fiecare dintre cei
De care moartea ne desparte
Murim şi noi, lăsînd o parte
În fiecare dintre ei. "

Victor Eftimiu.

Mulţumim pe această cale doamnei Eustaţia Săceanu pentru sufletul depus în realizarea acestui articol şi tuturor celor care ne-au ajutat să cunoaştem o mică parte a personalităţii celui care a fost şi a rămas pentru noi Magistrul Costin D. Nenițescu,

ASTRAES.

CRONICĂ

A 23-a Sesiune a Comitetului Spaniol de Detergenţi, Substanţe Tensioactive şi Derivaţi (Comité Español de la Detergencia Tensioactivos y Afines (C.E.D.)

În perioada 11-13 martie 1992 a avut loc la Barcelona a 23-a sesiune de comunicări a Comitetului Spaniol de Detergenţi, Substanţe Tensioactive şi Derivaţi (C.E.D.)

Organizarea sesiunii a fost făcută de C.E.D. în colaborare cu Asociaţia de Cercetare a Detergenţilor (A.I.D.) şi Institutul de Tehnologie Chimică şi Textilă.

La organizarea sesiunii şi a expoziţiei tehnice au participat şi firmele: Antonio Puig S.A., Ciba-Geigy S.A., Lucta S.A., Petrochimica España S.A.

Au participat cu lucrări specialişti din: Spania, Franţa, S.U.A., Danemarca, Anglia, Japonia, Italia, Elveţia, Germania, Republica Cehă şi Slovacă, Croaţia, Polonia, Suedia, China, Rusia, Mexic.

Concomitent cu sesiunea de comunicări a fost organizată o expoziţie tehnică a firmelor specializate în aparatură de laborator, aparatură industrială din domeniul substanţelor tensioactive, detergenţi, precum şi prezentarea ultimelor realizări în domeniul produselor tensioactive şi derivaţilor.

Sesiunea a cuprins conferinţe, comunicări şi postere. Autorii posterelor au avut ocazia să prezinte în plen concluziile lucrărilor şi să răspundă la întrebări.

Temele majore care au făcut obiectul lucrărilor se referă la:

-uniformizarea legislaţiei tehnice în comunitatea ţărilor Europei;

-influenţa substanţelor tensioactive în cosmetică, în procese de cristalizare, de polimerizare, dispersie, absorbţie, udare, realizare de membrane;

-corelaţii între structură, toxicitate şi biodegradabilitate;

-perfecţionarea metodelor de testare a biodegradabilităţii şi a procedeelor de epurare;

-noi tipuri de substanţe tensioactive pe bază de materii prime naturale (grăsimi, zaharuri);

-noi tipuri de substanţe tensioactive cationice cu toxicitate redusă.

Strategia adoptată de Ministerul Industriei din Spania şi de Comitetul Spaniol de Detergenţi, Substanţe Tensioactive şi Derivaţi urmăreşte mărirea competiţiei cu cele mai bune produse de pe piaţa internaţională, realizarea de investiţii pentru protecţia mediului ambiant, adaptarea de legislaţii similare cu a statelor din Comunitatea Europeană privind protecţia mediului ambiant şi protecţia consumatorilor în cazul bunurilor de consum, realizarea de tehnologii competitive din punct de vedere calitativ şi al protecţiei ecosistemelor.

Se prezintă, în continuare scurte rezumate ale conferinţelor, comunicărilor şi posterelor care au făcut obiectul celei de-a XXIII-a sesiuni a C.E.D.

"Standardizarea la nivel internațional și în Comunitatea Țărilor Europene" de dr. Lucien Marcou, Președintele ISO / TC 91 și CEN / TC 276.

Dr. Marcou avînd o remarcabilă experiență în domeniul standardizării și a substanțelor tensioactive a prezentat importanța unificării normelor: de terminologie, de produse, de analiză, de calitate, de transmitere a informațiilor în transferul de tehnologii. Impactul produselor chimice cu mediul ambiant impune o unificare a normelor pentru materii prime, deșeuri, ambalaje, marcarea (etichetarea) produselor. Unificarea metodelor în domeniul substanțelor tensioactive și detergenților se realizează prin activitatea C.I.D.(Comitetului Internațional de Detergenți), precum și Comitetul Tehnic pentru Substanțe Tensioactive din cadrul I.S.O..

"Structură lipidică a stratului cornos și unele implicații în cosmetică" de prof. Stig F. Friberg și Zhuning Ma. Center for Advanced Material Processing Clarkson University Postdam. New York S.U.A.

Partea lipidică a stratului cornos reprezintă bariera de apărare și în special de protecție contra deshidratării. S-a studiat partea lipidică și s-a pus în evidență structura de lichid cristalin lamelar, prin difracție cu raze X și microscopie electronică și optică. Punerea în evidență a acestei structuri a clarificat fenomenul de hidratare a pielei și a explicat fenomenul biologic de deficiență a acizilor esențiali, cu implicații importante în tratamente cosmetice.

"Noi posibilități de formulări emulsii cosmetice și farmaceutice fără alcooli grași." F. Johannsen, Aarhus Oliefabrik Å S. , Danemarca.

Distilarea fracționată îngustă a unor uleiuri vegetale și grăsimi a dus la realizarea unor tipuri de gliceride care reprezintă o alternativă față de alcoolii grași. Produsele fabricate de firma Aarhus Oliefabrik ÅS Danemarca sînt gliceride îmbogățite în acizi mononesaturați. Printr-o hidrogenare controlată se asigură un conținut scăzut de acizi polinesaturați. După hidrogenarea uleiului urmează o glicerolizã controlată prin care trigliceridele se transformă în mono și digliceride (fracțiuni îmbogățite în mono și digliceride). Aceste fracțiuni (denumite Cremol F R-36 și Cremol F R-57) au fost testate cu bune rezultate în emulsii și creme.

"Evaluarea clinică și prin metode in vitro a iritațiilor produse de diferite calități de cocoamidopropilbetainã." de C. Trullás J. Laboratorio Investigation: Isdin, S. A. J. Coll, Antonio Puig, S. A. J. Vilaplana, C. Pelejero, Departamento Dermatologia, Hospital Clinico, Universidad de Barcelona, Spania.

S-a studiat comportarea a trei calități de cocoamidopropilbetainã cu conținut variabil de subproduse: amidoamine și cloracetat de sodiu în privința iritabilității provocate asupra pielii. Testarea s-a făcut prin aspectare vizuală, prin determinarea pierderii apei transepidermice, și prin măsurarea circulației sanguine cutanoase. Rezultatele au arătat că prezența amidoaminei este mai iritantă decît prezența cloracetatului de sodiu.

"Corelări cantitative între ramificarea lanțului, toxicitate acvatică și micelarizare în cazul substanțelor tensioactive anionice." de D. W. Roberts, Unilever Research, Anglia.

Ramificarea în cazul substanțelor tensioactive izomere influențează proprietățile toxicologice tensioactive. Efectul lor în toxicitatea acvatică s-a modelat prin introducerea unui factor dependent de ramificare (factor PDBF) în calcularea log P(P=coeficientul de repartiție octanol în apă) prin metoda Leo și Hansch.

Efectul ramificării asupra concentrației micelare s-a modelat mai bine prin calcularea log P fără PDBF, dar cu un factor bazat pe raza micelară. S-au stabilit corelațiile între ramificare, toxicitate și concentrație micelară pentru o serie de substanțe tensioactive ramificate și neramificate ca: alchilsulfonați, alchilsulfați, alfa-olefinsulfonate, alcooli etoxilați, alchilfenoli etoxilați.

"Compuşi chimici utilizaţi în industria de detergenţi şi substanţe tensioactive: securitate şi impact ambiental." de X. Bernal, D. Turuguet, Centre de Seguretat i Higiene, J. Brossa, E. Lopez, Depart. de Treball Barcelona, Cancer Ocupacional a Catalunya.

În studiul prezentat s-au făcut o serie de propuneri privind revizuirea unor norme de utilizare şi admisibilitate privind majoritatea materiilor prime, intermediarilor, aditivilor folosiţi în fabricarea substanţelor tensioactive şi detergenţilor. Aceste modificări au în vedere micşorarea riscului de îmbolnăviri ale omului (alergii, dermatite etc) şi mărirea gradului de protecţie a mediului înconjurător.

"Fabricarea şi utilizarea materiilor prime "inteligente" pentru realizarea detergenţilor praf (compacţi)" de Ole Koppel, PK - NIRO AS, Danemarca.

În prezent cînd se dezvoltă fabricarea detergenţilor prin procedee de aglomerare, în vederea obţinerii de produs cu densitate mare 700-750 g/l şi conţinut mai mare de substanţe tensioactive neionice (8-12%), sînt necesare materii prime sub formă de pulberi cu proprietăţi fizice bine determinate. Noilor tipuri de materii prime li se impune o densitate mare, dimensiunea particulelor şi distribuţia particulelor constantă, porozitate mai mare pentru a favoriza adsorbţia substanţelor tensioactive neionice, solubilitate mare, curgere îmbunătăţită, lipsă de praf.

La fabricarea detergenţilor cu densitate mare (Compact Powders), procedeul majoritar devine aglomerarea, iar detergentul obţinut la turn se consideră o materie primă (jumătate din produsul finit).

Grupul NIRO lucrează mult la realizarea produselor compacte cu densitate mare şi constanţă în calitate.

"Detergenţa LAS (liniaralchilbenzensulfonatului de sodiu) în apa de duritate magneziană." de L. Cohen, A. Moreno, R. Vergara, J. L. Berna, Petroquimica Española, S. A.

Studiul a urmărit comportarea din punct de vedere a puterii de spălare a LAS în apă de duritate magneziană, duritate calcică şi în apă de duritate mixtă (Ca, Mg). S-a lucrat cu o fracţie de LAS C10-C13 (10,1 % C_{10}; 40, 6% C_{11}; 28, 1 C_{12};15, 5% C_{13} cu un conţinut de 4, 5% produse ramificate (0, 1 tetraline, 16, 1%2- fenilalcan) şi masă moleculară 239, 3. Puterea de spălare este mai bună în cazul folosirii apei cu duritate magneziană, decît cu duritate calcică.

"Sistemul zaharat-perborat un nou produs pentru condiţionarea detergenţilor pentru spălări grele." de K. Quill, B. W. Robertson, P. Lloret. Borax Consolidated Ltd., Cox Lane, Anglia; Borax S. A., Barcelona, Spania.

Studiul a urmărit realizarea unui sistem zaharat-perborat (builder-albitor). Măsurătorile de sechestrare a ionilor de calciu au arătat că perboratul şi zaharatul în raport molar 2:1 dă rezultate comparabile cu a tripolifosfatului de sodiu şi a acidului nitriltriacetic.

Înlocuirea TPPNa cu zaharat-perborat activat cu TAED conduce la rezultate similare şi chiar mai bune în privinţa puterii de spălare.

S-au înlocuit parţial şi zeoliţii cu sistemul zaharat-perborat. Sistemul zaharat-perborat poate reprezenta o nouă variantă pentru realizarea detergenţilor lichizi pentru spălări grele.

"Substanţe tensioactive cationice pe bază de esteri de trietanolamină." de Oriol Ponsati, PULCRA S. A. Barcelona, Spania

Esterii de trietanolamină quaternizaţi pot înlocui cationicii clasici în produsele de emoliere şi prezintă un grad mai mare de biodegradabilitate. S-a studiat relaţia structură şi performanţele în fabricarea emolienţilor.

Produsele tip esteri de tetranolamina metilaţi (ESTERQUAT) studiaţi au avut catena de acid gras provenind din : acizi de cocos, acid oleic, seu hidrogenat, ulei de peşte hidrogenat. S-au studiat proprietăţile de emoliere, dispersie, stabilitatea chimică a produselor de emoliere elaborate cu esteri de trietanolamină quaternizaţi.

"Siliconii ca produse de condiţionare a şampoanelor." de Kazuyuki Yahagi, Kao Corporation, Japonia

Şampoanele denumite "într-o singură fază" conţinînd şamponul propriu-zis împreună cu produsele de clătire şi condiţionare a părului s-au realizat cu siliconi. Prezenţa siliconilor schimbă caracteristicile superficiale ale părului. S-au folosit (produsele tip Dimeticon polimetilsiloxani) cu greutate mare, Dimeticon, copoliol cu HLB-mic, (silicon glicol-copolimeri) şi Amidometicon(silicon cu grupare amino). S-au studiat modificările coeficienţilor de frecare a fibrelor de păr tratate cu dimeticon de diferite greutăţi moleculare. Dimeticon înbunătăţeşte caracteristicile părului, Dimeticon copoliol formează cristale lichide în apă şi măreşte udarea. Amidometicon are o mare afinitate pentru cuticulele părului care sunt atacate.

"Rolul activatorilor pentru produsele de albire, TAED, dezvoltare şi viitor." de Barrie Coles, Warwick International Ltd., Anglia

Tetraacetiletilendiamina (TAED) s-a dezvoltat cu succes în ultimii 10-15 ani în Europa ca activator pentru perborat şi continuă să fie utilizat în detergenţi. Studiul a prezentat chimismul utilizării TAED, raportul optim perborat : TAED 2:1, caracteristicile TAED-stabilitate, acceptabilitate din punct de vedere al echilibrului ambiental. Se consideră că TAED este introdus din ce în ce mai mult în detergenţii de uz casnic şi detergenţi industriali.

"n-Olefine interne sulfonate." de P. Radici, L. Cavalli, C. Maraschin, Eni Chem Augusta Industriale Srl., Italia

Sulfonarea olefinelor liniare cu dublă legătură situată în catenă (poziţie internă) (IOS) s-a realizat de firma EniChem în anii '70, în reactor în film tip Ballestra cuprinzînd fazele de sulfonare cu SO_3, postreacţie, neutralizare, hidroliză a sulfonelor.

Conţinutul mare de hidroxialcanisulfonaţi realizat prin limitarea fazei de postreacţie conferă IOS proprietăţi superficiale interesante. S-a lucrat cu olefine C_{13}-C_{14} cu un conţinut de 96, 5% liniar mono-olefine.

Conversiile au fost de 99%, cu evitarea fazei de postreacţie. Structura IOS se caracterizează prin conţinut ridicat de 85% 2-hidroxialcansulfonaţi (derivaţi de cis ß- sulfone). IOS sunt considerate ca noi tipuri de substanţe tensioactive promiţătoare.

"Noi substanţe tensioactive cu două lanţuri fluorocarbonate conţinînd o grupare polimerizabilă." de S. Szönyi, A. Sismondi, H. J. Watzke, A. Cambon, Laboratoire de Chemie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia France Antipolis; Institut für Polymere, ETH-Zürich, Elveţia

Polimerizarea moleculelor de tip lipidic duce la obţinerea de modele de membrane stabile.

S-a prezentat un procedeu nou de sinteză pentru obţinerea de produse amfifile florurate polimerizabile cu structuri moleculare diverse.

S-a urmărit realizarea de substanţe tensioactive cu două lanţuri fluorocarbonice bazate pe structuri alil, metacril, vinil, sau tipuri cu un lanţ hidrocarbonat şi un lanţ fluorocarbonat.

Aceste substanţe tensioactive fluorurate pot fi utile la obţinerea membranelor cu structuri bidimensionale.

"Noi instrumente pentru caracterizarea fenomenelor superficiale şi interfaciale în sistemele conţinînd substanţe tensioactive. " de U. Ohlerich, Krüss GmbH, Wissenschaftliche Laborgeräte, Germania

Firma Krüss a realizat noi tipuri de aparate automate pentru determinarea tensiunii superficiale, interfaciale şi a unghiului de contact în condiţii dinamice pe suprafeţe macroscopice cît şi pe o singură fibră. Se pot determina şi valorile concentraţiilor critice micelare. Aparatura este dotată cu procesoare şi display digital.

"Substanţe tensioactive cationice derivate de la aminoacizi. Studiul formulărilor biocompatibile." Mª A. Pés, Mª R. Infante, C. Solans Instituto de Technologia Quimica y Textil (C. S. I. C.), Barcelona, Spania

Lucrarea a prezentat studiile efectuate asupra unor noi tipuri de tensioactive cationice tip clorhidraţi de N-acil-arginil metil esteri. Aceste substanţe sînt compuşi cristalini solizi, optic activi, biodegradabili şi netoxici. Substanţele tensioactive studiate au fost: N-palmitoil arginat de metil (PAM);N-lauril-arginat de metil. (LAM). Substanţele derivate de la aminoacizi formează agregate micelare şi faze cristaline lichide. Ele posedă şi capacitate de solubilizare prin formarea microemulsiilor în sistemele biocompatibile multicomponente. Se prevăd aplicaţii industriale în domeniul microemulsiilor.

"Substanţele tensioactive în procesele de cristalizare. " de J. F. Canselier, Ecole nationale Superieure d'Ingénieurs de Génie Chimique Toulouse, Franţa, A. Chianese, "Università degli Studi di Roma", Depert. di Ingegneria Chimica

În procesele de cristalizare adaosul de substanţe tensioactive joacă un rol important în cinetica de creştere a cristalelor modificînd şi distribuţia lor. Depunerile de substanţe în echipamentele industriale şi aglomerările produse în tancurile de stocare pot fi reduse iar redizolvarea poate fi mai uşor făcută în prezenţa substanţelor tensioactive datorită absorbţiei moleculelor tensioactive pe feţele cristalelor. O aplicare industrială este utilizarea esterului acidului oleic sulfatat sare de sodiu în cristalizarea perboratului de sodiu din soluţii apoase. S-a studiat cristalizarea multor săruri utilizînd substanţe tensioactive anionice (săpunuri, sulfosuccinaţi, alchilsulfaţi, alchil benzensulfonaţi) şi neionice.

"Biodegradarea dezinfectantului aminoxid ATDNO (1-metil dodecil- dimetilaminoxid) de către microflora din apele reziduale." de V. Cupkova, L. Sirotkova, D. Mlynaricik, F. Devinski, I. Lacko Comenius University, Fac. of Pharmacy, Bratislava.

Studiul biodegradării ATDNO s-a realizat utilizînd nămol activ adaptat şi neadaptat precum şi bacterii izolate din nămolul adaptat. S-a dozat dispariţia ATDNO din sistem (biodegradare primară). Utilizînd nămol adaptat şi bacterii selecţionate nu s-au obţinut diferenţe în cazul biodegradării primare. În cazul biodegradării totale au fost mai eficace bacteriile izolate din nămolul adaptat. Deşi ATDNO prezintă activitate antimicrobiană are o bună capacitate de biodegradare.

"Rolul substanţelor tensioactive în formarea fazei solide." de R. Despotovic, Institute Ruder Boscovic, Laboratory of Colloid Chemistry, Zagreb, Croaţia

Interacţiunea sol-substanţă tensioactivă depinde de natura chimică şi concentraţia componentelor anorganice şi organice, de modul de precipitare, temperatură şi timpul de îmbătrînire a sistemului.

S-a studiat influenţa diferitelor substanţe tensioactive în procesele de schimb heterogen ca de exemplu: (Ag-I_{solid}+(I)soluţie+$S_{substanţa\ tensiactivă}$ soluţie.

S-au pus în evidenţă modificări ale vitezei de schimb funcţie de natura substanţei tensioactive (n-dodecil amoniu nitrat, dodecilsulfat de sodiu, tetracloro-tetraiodo fluorescinat de sodiu).

"Prepararea și caracterizarea suspensiilor coloidale submicronice de polimeri bicompatibili." de S. Stainmesse, Anne-Marie Orecchioni, Lab. de Pharmacie Galénique et Pharmacotechnie UFR de Médicine et Pharmacie, Saint Etienne du Rouvray Cedex

Cercetările au urmărit optimizarea sistemelor "Drug Carrier". Aceste sisteme aparțin speciilor coloidale inferioare dimensiunilor de 500 nm. Medicamentele sînt microîncapsulate în particule de polimeri din sistemele coloidale (nanosfere). S-a prezentat o metodă de obținere a nanosferelor bazată pe desolubilizarea unui polimer solvit inițial într-un solvent și apoi prin introducerea lui în alt solvent miscibil, dar fără putere de dizolvare față de polimer. S-au folosit polimeri degradabili ortopoliesteri (Poly E. Caprolactona, Poly Lactic Acid).

"Separarea substanțelor tensioactive utilizînd extracția în fază solidă." de N. Buschmann, A. Kruse, Westfälische Wilhelms-Universität, Munster Germany, R. Scultz, Th. Goldschmidt AG. Organic Analytical Laboratories Germania

Lucrarea a prezentat o nouă metodă de separare în indivizi puri a unui amestec de substanțe tensioactive bazată pe separarea în fază solidă. In tehnica de extracție s-au folosit coloane de sticlă cu fază staționară formată din silice și oxid de aluminiu. S-a realizat separarea a patru substanțe tensioactive de diferite tipuri cu recuperare de cel puțin 95%. Metoda este o alternativă bună față de separarea clasică pe schimbători de ioni.

"Realizarea unui electrod sensibil pentru titrarea substanțelor tensioactive." de N. Buschmann, R. Schultz, Germania

Autorii au realizat un electrod pentru titrarea substanțelor tensioactive dintr-o membrană de PVC care este sensibilă la substanțele tensioactive amonice. Compoziția membranei este: 66% plastifiant, 33% PVC, 1% ionofor. Electrodul se poate folosi la titrările prin precipitare (antagoniste). Titrările pot fi făcute în domeniul de pH 1. 11. În lucrare se prezintă și structura electrodului.

"Studiul comparativ al unor aditivi selecționați pentru îndepărtarea grăsimilor în procesul de spălare." de P. F. Kikolski, Industrial Chemistry Research Institute, Varșovia, Polonia

Lucrarea a prezentat o serie de substanțe tensioactive care intensifică îndepărtarea grăsimilor(din murdărie) în procesele de spălare. Aceste substanțe sînt : amine grase din seu, polioxialchileni fosfați, alchilfenoli etoxilați și propoxilați. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu amina grasă din ulei de rapiță. S-a constatat o îmbunătățire a proprietăților de spălare în prezența aminelor. Aceste produse sunt și inhibitori de spumă.

"Emulsionarea carburantului petrolier(Fuel Oil No 1) în apa de mare cu ajutorul dispersanților." de J. R. B. Lopez, F. D. Laseca, N. M. Correas J. B. Hernandez Universidad de les Illes Balears, Palma de Mallorca, Spania

Lucrarea a avut ca scop studiul puterii dispersante a unor substanțe neionice asupra carburanților petrolieri în apa de mare, care poluează marea în timpul încărcării și descărcării vaselor petroliere. S-au studiat substanțe tensioactive neionice cu HLB între 2, 64 și 13, 09 dispersabile în apa de mare, solubile în hidrocarburi, cu toxicitate redusă și biodegradabilitate mare. Produsul selecționat a fost oleină dizolvată în hidrocarburi alifatice.

"Stabilitatea liposomilor: Influența electroliților neutri asupra agregatelor liposomice tip suspensii L. U. V. (vesicule largi unilamelare)cu diferite sarcini negative." de A. de la Maza, F. J. Carrion, Instituto de Tecnologia Quimica y Textil Barcelona, Instituto de Investigation Textil y Cooperation Industrial de Terrassa. Universidad Politecnica de Cataluna.

Studiul a pus în evidenţă efectul acidului fosfatidic şi prezenţa diferiţilor electroliţi neutri asupra agregării suspensiilor liposomice. Liposomii s-au preparat din fosfatidilcolină(PC) prin evaporarea fazei inversate. Agregatele au fost examinate funcţie de concentrarea acidului fosfatidic (PA) în stratul dublu lipidic şi funcţie de acţiunea electroliţilor neutri: bromură, clorură şi sulfat de sodiu.

Liposomii cu structură veziculară prezintă importanţă ca membrane biologice, ca sisteme de transport(Drug Carrier). Fosfolipidele cu două lanţuri terminale tensioactive prezintă cea mai mare permeabilitate. S-au selecţionat pentru formarea veziculelor substanţele tensioactive amfotere tip alchilbetaine cu catene C_{10}, C_{12-14}.

"Modificarea permeabilităţii liposomilor lamelari de către alchilbetaine cu diferite lungimi de catenă." de P. Y. A. de la Maza, J. L. Parra, M. T. Garcia, Instituto de Tecnologia Quimica y Textil, Barcelona, I. Ribosa Association de Investigation de Detergente (A. I. D.), Barcelona, Spania

S-a studiat coeficientul de partiţie la o serie de alchilbetaine cu lungime de lanţ C_{10}, C_{12}, C_{14}, în faza apoasă şi stratul lipidic a liposomilor veziculari unilamelari realizaţi din fosfatidil colină şi acid fosfatidic(raport molar 9:1). S-a utilizat 5-(6)-carboxi-fluoresceina pentru studierea coeficienţilor de partiţie. Ordinea coeficienţilor de partiţie obţinută a fost: tetradecil, dodecil, decilbetaine. S-a stabilit o corelaţie între coeficientul de partiţie şi capacitatea alchilbetainelor de a modifica permeabilitatea liposomilor.

"Influenţa mareelor în dispersia liniar-alchilbenzen sulfonaţilor (LAS) într-o zonă de litoral marin." de J. M. Quiroga, E. Gozales-Mazo, D. Sales, Faculdad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Spania, J. M. Forja, Faculdad de Ciencias del Mar, Universidad de Cadiz, A. Gomez-Parra, Inst. de Ciencias Marias de Andalucia, C. S. I. C. Cádiz

S-a prezentat studiul privind distribuţia LAS în apele care formează ecosistemul portului Cádiz. Conţinutul de LAS în zona studiată cu adîncime mică a fost de 75 p.p.m. S-au studiat parametrii oceanografici, conţinutul de oxigen, de nămol, reziduul de fosfaţi, săruri de amoniu în apă înainte şi după maree. S-au studiat biodegradabilitatea LAS funcţie de omologii pe care îi conţine (dela C_{10} la C_{13}) S-au propus soluţii de epurare a apelor care se deversează în portul Cadiz.

"Analiza critică a diferitelor metode analitice pentru determinarea substanţelor tensioactive neionice în apă." de J. Sanchez Leal, M. T. Garcia, E. Campos, M. Dalmau, Instituto de Tecnologia Quimica y Textil(C. S. I. C.), Barcelona

Lucrarea a prezentat rezultatele studiilor efectuate asupra biodegradabilităţii şi toxicităţii diferitelor substanţe tensioactive neionice şi anume:alchilfenoli şi alcooli graşi etoxilaţi. Urmărirea biodegradabilităţii s-a făcut cu ajutorul tehnicilor convenţionale şi prin metode specifice. S-a analizat critic limitele metodelor acceptate în prezent. S-au aplicat cromatografia în strat subţire, cromatogarfia lichid-lichid, metoda Wikbold pentru determinarea substanţei neionice totale. Biodegradarea s-a studiat prin testul de confirmare EOCD (The Confirmatory Test OECD), iar pentru determinarea toxicităţii s-a aplicat testul cu bacterii luminiscente(Microtox).

Concluziile au fost interesante şi anume: - biodegradabilitatea alcoolilor şi nonilfenolului etoxilat cu n=10 prin metoda OEDC este acceptabilă în ceea ce priveşte dispariţia substanţei organice şi a carbonului dizolvat(DOC).

- nonilfenolul etoxilat cu n=10(NF_{10}) se metabolizează prin biodegradare obţinîndu-se produse cu catenă oxietilenică mai scurtă care sunt adsorbite pe nămolul activ;

- toxicitatea NF etoxilat este mai mare asupra bacteriilor luminiscente în cazul catenelor mai scurte;

- toxicitatea alcoolilor etoxilaţi prezintă în mod curios valori mai mari decît ale nonilfenolului cu acelaşi grad de etoxilare(NF_{10}).

"Eliminarea substanţelor tensioactive anionice şi neionice într- o staţie de epurare biologică cu nămol activ." de Prats Rico, F. R. Beviá, B. V. Hernando, D. Z. Martinez, Division de Ingineria Quimica de la Universidad de Alicante

În lucrare s-au prezentat rezultatele comparative de degradare biologică a substanţelor tensioactive anionice de tip LABS şi neionice de tip nonilfenol şi alcooli graşi etoxilaţi într-o staţie cu nămol activ. Rezultatele au arătat că în procesul de purificare se elimină 90 % din LABS şi 89, 5% din neionici. Degradarea maximă se produce în faza aerobă.

"Măsurarea unghiului de contact pe fibre." de B. J. Carroll, Unilever Research Laboratory, Anglia

S-a studiat măsurarea unghiului de contact pentru detergenţii destinaţi spălării fibrelor. S-a testat măsurarea meniscului lichidului în planul vertical de intersecţii(metoda picăturii) cu un aparat adaptat la fibră pentru măsurarea unghiului de contact a picăturii asimetrice. S-a aplicat şi metoda reflecţiei razei de lumină în cazul adsorbţiei detergentului pe fibră. S-a selecţionat metoda modificării formei picăturii prin măsurarea în trei dimensiuni liniare a profilului (diametrul fibrei, lărgimea şi lungimea picăturii.)

"Relaxarea lentă a monostraturilor de acid arahidic în sub fazele care conţin ioni de trialchilamoniu." de P. Claesson, M. Jansson, Angela Jönsson, E. Pezron, Institut for Surface Chemistry, T. Wärnheim, Royal Institut of Technology Departament for Phisical Chemistry, Stockholm, Suedia, Research Centre Total Chemie, Verneuil, France

Determinarea izotermelor presiune-suprafaţă în cazul monostraturilor contribuie la cunoaşterea interacţiunii sistemelor amfifilice cu membranele. S-a studiat stabilitatea monostraturilor formate la interfaţa aer-apă în cazul acizilor carboxilici cu catenă mare.

Aceste monostraturi prezintă un proces lent de relaxare care perturbează aranjarea ordonată a monostraturilor. În cazul monostraturilor de acid arahidic avînd în subsoluţii contraioni (trietanolamină, triizopropilamina) stabilitatea monostratului creşte în domeniul de pH 4-6 în cazul contraionilor organici. In cazul contraionilor anorganici sau organici largi(tetraalchilamoniu) există un efect de stabilizare la pH apropiat de 7. Ionii de trialchilamoniu afectează şi proprietăţile reologice.

"Punctul Krafft al sistemului binar de săruri ale esterilor metilici ai acizilor graşi alfa sulfonici (MES) şi efectele electroliţilor." de Huiwen Zhang Yonghai Lu Xiuli Guo Research Institute of Daily Chemical Industry Taiyuan Shanxi, China

Studiul a urmărit stabilirea punctelor Krafft a unor sisteme binare de MES şi efectele diferiţilor cationi inclusiv concentraţia lor. Compoziţia eutecticului(CE) a fost afectată de natura cationilor şi concentrţia lor. S-a lucrat cu esteri metilici ai acizilor lauric, palmitic, stearic, alfa sulfonaţi, săruri de sodiu şi magneziu. C. E. se modifică în prezenţa Mg^{++}, Ni^{++}, Co^{++}.

"Controlul spumei în soluţiile tensioactive formate din mai mulţi componenţi tensioactivi." de V. Chermin, B. Chistjakov, VNIIPAV, Shebekino, Rusia

Studiul a urmărit aspectele legate de fenomenele care intervin la contactul spumă-suprafaţă tare sau suprafeţe lichide, bazat pe teoria structurii capilare a spumei şi filmelor de spumă. S-a studiat efectul hidrocarburilor asupra spumei, precum şi spumele formate la culturile de lizină şi modul de reducere a lor.

"Proprietăţile de inhibare a formării crustelor şi de absorbţie a polimerilor în formulările alcaline." de F. Gauthier, Norsohaas S. A., Anne Mahieu, Marc le Peutrec Verneuil France

S-au studiat diferite metode pentru clarificarea proprietăţilor de inhibare a depunerilor de săruri (threshold effect) a policarboxilaţilor în formulările alcaline de detergenţi. Prin dozarea polimerului liber din soluţie s-a pus în evidenţă adsorbţia sa pe cristale insolubile de carbonat de calciu. Prin măsurători ale difuziei s-a evidenţiat reducerea mărimii cristalelor de săruri prin adaosul de policarboxilaţi. Experimentările s-au făcut cu doi polimeri:Norasol LMW 20N-acid poliacrilic, sare de sodiu şi Norasol LMN 45N acid poliacrilic. Măsurătorile de turbiditate au arătat o corelare cu primele metode de clasificare a policarbonaţilor în efectul de inhibare a crustelor.

"Umectarea dinamică a Nylon 6. 6 cu ajutorul substanţelor tensioactive anionice, neionice şi amestecurile lor." de F. J. Carrion Fité, Inst. de Investigación Textil y Cooperatión Industrial de Terrassa Spania

Scopul lucrării a fost caracterizarea udării dinamice a Nylon 6. 6. în monofilament rotund cu ajutorul soluţiilor de substanţe tensioactive. S-a utilizat dodecilsulfat de sodiu şi nonilfenoletoxilat n=10 şi amestecurile lor. Udarea s-a conceput la concentraţii inferioare c. m. e. la temperatura de 25 °C. Evaluarea puterii de udare s-a făcut cu balanţa Wilhelmy, calculînd unghiul de contact, din curba hysteresis de udare a monofilamentului în soluţie de substanţă tensioactivă.

"Influenţa concentraţiei şi temperaturii asupra viscozităţii fazei micelare într-un sistem laurat de zaharoză-apă." de E. Guerrero, M. Berjano, Guerrero, J. Munoz, C. Gallegos. Departamento de Ingineria Quimica. Universidad de Sevilla.

S-a studiat comportarea reologică a sistemului apos laurat de zaharoză pînă la concentraţia de 45% substanţă tensioactivă la temperatura între 5 şi 60 °C. Toate sistemele au prezentat o comportare newtoniană. Influenţa temperaturii s-a studiat după modelul Goodwin (relaxare activată). Un maxim de viscozitate specifică apare la temperaturi mai mici în timp ce concentraţia lauratului creşte. Rezultatele s-au explicat pe baza creşterii agregatelor micelare de laurat de surcoză concomitent cu creşterea temperaturii.

"Comportarea substanţei tensioactive cationice bromură de miristil-trimetilamoniu (MTAB) în prezenţa substanţelor neionice şi imidazolinei." de Gonzales Arce, M. L., Valea Perez, A., Miguez Salvado, J. C., Mondragon Egana, I., Dpt. Ingineria Qiumica y del Medio Ambiente de la Univ. Pais Vasco Bilbao Spania.

S-au studiat efectele sinergetice şi anergetice precum şi posibilitatea de formare a micelelor mixte între MTAB şi Tween (polioxietilen sorbitan monooleat) şi sulfat de imidazolină cu catene C_{16}-C_{18} quaternizat. Ca rezultat practic s-a înlocuit MTAB cu imidazoline cu scopul măririi biodegradabilităţii.

"Influenţa concentraţiei substanţelor tensioactive asupra sistemelor de polimerizare în emulsie neconvenţionale." de Valea Perez A., Gonzales Arce, M. L. Dpt. Ingineria Quimica y del Medio Ambiente de la Univ. Pais Vasco Bilbao Spania.

Procesele de polimerizare studiate, s-au realizat în mediu apos şi neapos variind concentraţia de substanţă tensioactivă şi evaluînd proprietăţile latexurilor obţinute. Polimerizările în mediu neapos permit reglarea proprietăţilor latexului în mai mare măsură decît cele în mediu apos. S-a lucrat cu monomer stiren de puritate 99%. Emulgatorii folosiţi au fost: dodecilsulfat de sodiu, dodeciloxin-dibenzildisulfonat de sodiu; ca stabilizator s-a folosit alcool tridecilic etoxilat cu 15 moli etilen oxid. S-a studiat şi polimerizarea în mediu apă- etanol. S-au prezentat caracteristicile latexurilor.

"Spume tranzitorii." de J. G. Fadrique, Lab. Termofisica, Dept. de Fisica y Q. Teorica, Fac. de Quimica, Mexic

Studiul privind comportarea spumelor tranzitorii în interiorul diagramei de faze a sistemelor binare şi ternare au contribuit la clarificarea structurii spumelor. Lucrarea a prezentat pe baza determinărilor termodinamice, comportarea spumelor în regiunile ideale şi neideale, explicînd stabilitatea maximă şi scăderea spumei. Modelul a utilizat conceptul Gibbs a modulului de elasticitate combinat cu ecuaţia Langmuir. Teoretizarea propusă este aplicabilă la toate cazurile prezentate în literatură.

"Proprietăţile coloidale a N-alchil betainelor." de A. Nawarro, J. Valldeperas, M. Lis, Dep. de Ingineria Quimica, Inst. de Investigation Textil y Cooperation Industrial, Universidad Politechnica de Cataluna Spania

S-a aplicat refractometria diferenţială la studierea soluţiilor de substanţe tensioactive utilizate în domeniul auxiliarilor textili. S-a studiat o serie de betaine cu diferite lungimi ale catenei, care se folosesc ca egalizatori de vopsire şi dispersanţi în industria textilă. S-a determinat concentraţia critică micelară. Metoda a dat rezultate bune şi se poate aplica în condiţii practice în prezenţa electroliţilor ca de exemplu acetat de sodiu.

"Influenţa conţinutului de săpun asupra caracteristicilor reologice într-o pastă de detergent." de A. Guerro, J. M. Rodriquiez Patino, C. Gallegos, Dept. de Ingineria Quimica, Universidad de Sevilla.

Scopul lucrării a fost să optimizeze o formulare a pastei (slurry) de detergent, din punct de vedere reologic, prin modificarea contraionilor şi concentraţia de săpun. S-a lucrat cu paste de detergenţi de concentraţie 70% conţinînd săpun de sodiu sau de trietanolamină (între 0 şi 5%). Domeniul de temperatură studiat a fost 45 - 70 °C.

O creştere în concentraţia săpunului creşte viscozitatea aparentă cînd contraionul este sodiul. Dacă se foloseşte săpun de trietanolamină se observă un efect hidrotropic.

"Noi dezvoltări în chimia alchilpoliglucozidelor (APG)." de Balzer, Schmidt, Schulze, Ripke, Hüls AG, Germania.

Alchilpoliglucozidele sînt substanţe tensioactive neionice care se obţin din amidon şi alcooli superiori. Datorită structurii lor apropiată de structura produselor naturale, APG prezintă o comportare bună din punct de vedere ecologic şi toxicologic. APG au multe posibilităţi de utilizare. Sintezele realizate au plecat de la dextroză şi alcooli C_8-C_{16} sau de la sirop de glucoză sau pastă de amidon şi alcool butilic, iar butilglucozida se transesterifică cu alcoolii graşi. Se preconizează folosirea APG în detergenţi, şampoane şi auxiliari.

"Determinarea polietilenglicolilor din produse etoxilate prin metoda Weibull modificată." de W. Hreczuch, Z. Krasnodebski, Inst. of Heavy Organic Synthesis "Blachownia", Kerzierzyn-Kozle, J. Szymanowski, Poznan Technical University, Polonia

S-a propus o metodă Weibull modificată pentru determinarea poliglicolilor cantitativ. S-a realizat un sistem cu o cascadă de pîlnii de separare pentru extracţie sub un curent de azot. Se prezintă schema de laborator şi rezultatele reproductibile lucrînd cu PEG 200 şi 400.

"Studii termogravimetrice asupra substanţelor neionice polietoxilate." de Z. Krasnodebski, W. Balcerowiak, W. Hreczuch, A. Krupa, Inst. of Heavy Organic Synthesis "Blachownia" Kedzierzyn-Kozle, J. Szimanowski, Poznan Technical University, Polonia

Lucrarea a avut ca scop stabilirea unei metode de studiu pentru produse polietoxilate pe baza măsurătorilor termogravimetrice. S-a lucrat cu alcool cetilic , alcooli C_{12}-C_{14}, nonilfenol şi dodecilfenol etoxilaţi cu grade de etoxilare între 3 şi 12. Produsele cu grad de etoxilare pînă la 7 au fost analizate prin cromatografie de gaz.

"Studiul extracţiei materiilor grase din produse solide cu ajutorul fluidelor complexe (emulsii, microemulsii)." de C. Solans, I. Carrera, Instituto de Tecnologia Quimica y Textil (C. S. I. C.), Barcelona

S-a studiat recuperarea uleiurilor din turtele epuizate prin folosirea unor fluide complexe selecţionate pe bază de amestecuri ternare apă/substanţă tensioactivă neionică/hidrocarbură. Selecţionarea fluidelor s-a făcut pe baza studiilor privind comportarea fazelor funcţie de temperatură. S- a lucrat cu alcooli etoxilaţi , hidrocarburi:heptan, ciclohexan, hexan şi apă distilată. Folosind aceste fluide cu un conţinut de apă de peste 90%, rezultatele sînt similare cu cele obţinute prin extracţie cu solvenţi.

"Comportarea elastică a sistemelor ternare folosite în cosmetică." de M. Barraco, M. A. Adria E. Trillas, C. Valero, Depart. de Mecanica de Fluidos, Escuela Tecnica Superior de Ingenieros Industriales (U. P. C.), Barcelona

Lucrarea a prezentat comportarea elastică a unor sisteme compuse din apă, polietilenglicol, amestec de alchilfosfaţi(forma acidă) şi alcool oleocetilic etoxilat cu 2 moli oxid de etilenă. S-au definit şi s-au cuantificat parametrii caracteristici relaxării elastice pentru diferite concentraţii şi s-au trasat diagramele ternare de faze.

***

Din lucrările deosebit de valoroase prezentate s-au pus în evidenţă orientările cercetărilor din ultimii ani pe plan internaţional din domeniul substanţelor tensioactive în contextul întregii dezvoltări industriale punîndu-se accent pe aprofundarea fenomenelor superficiale, interfaciale, pe rezolvarea problemelor de protecţie a mediului.

RODICA STOICA

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, sectorVI, 77131, C.P. 12-202, telefon 37.25.93 sau 37.65.00 int. 22, cont virament 301.45.07.01., B. C. Romămă, filiala sector VI

Grafica : C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei.

Tehnoredactarea computerizată: " ASTRAES" - S. R. L.

TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Tabelul periodic al elementelor a fost formulat pentru prima dată în anul 1869 de savantul rus D. I. Mendeleev (1834-1907). Expresia legii periodicităţii descoperită de el, conform căreia proprietăţile elementeleor variază periodic în funcţie de greutatea lor atomică (masa atomică relativă medie), este una din legile fundamentale eterne ale naturii.

În urma recomandărilor Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) la care ţara noastră prin Academia Română este parte, colectivul Secţiei de Ştiinţe Chimice din cadrul Academiei Române întrunit, la data de 19 aprilie 1989 în şedinţă de lucru a secţiei, a luat în discuţie propunerea Comisiei pentru Nomenclatură în Chimia Anorganică (CNIC;II, 2) privind noile notaţii în tabelul periodic al elementelor. Aceeaşi propunere a IUPAC (CNIC;II, 2) a fost discutată la data de 10 februarie 1992 şi în cadrul Secţiei de Ştiinţe Fizice a Academiei Române.

Ca urmare a dezbaterilor ce au avut loc în cadrul celor două secţii, atît Secţia de Ştiinţe Chimice cît şi Secţia de Ştiinţe Fizice, ambele din cadrul Academiei Române, au hotărît ca prezentarea tabelului periodic al elementelor în scopuri didactice, ştiinţifice, sau de altă natură (industrie, comerţ etc.) să se facă în ţara noastră conform recomandărilor IUPAC.

In acest scop, se va utiliza numai forma lungă a tabelului periodic, aşa cum este prezentată pe coperta exterioară. In acest sens, tabelul periodic al elementelor va fi constituit din şapte perioade şi 18 grupe de elemente. Desemnarea acestora se va face prin cifre arabe drepte de la stînga la dreapta de la 1 la 18. Elementele din grupa scandiului vor fi: Sc, Y, Lu şi Lr, urmînd ca elementele La-Yb şi Ac-No să fie prezentate din considerente practice, separat, ca făcînd parte din grupa a 3-a. Pe baza configuraţiei electronice a acestor elemente precum şi a proprietăţilor fizice şi chimice, elementele de la La la Yb trebuie incluse între Ba şi Lu, iar cele de la Ac la No între Ra şi Lr.

Datorită compoziţiei izotopice, în tabelul periodic se cunosc următoarele inversiuni: Ar-K, Co-Ni, Te-I şi U-Np. Pentru elementele N, Na, K, Sb, W şi Hg, în limba română se folosesc următoarele denumiri: azot, sodiu, potasiu, stibiu, wolfram şi mercur.

Noua notare a grupelor de elemente de la 1-18 elimină orice posibilitate de confuzie şi nu împiedică realizarea unui limbaj comun între chimişti şi fizicieni.

Secţia de Ştiinţe Chimice a Academiei Române, Secţia de Ştiinţe Fizice a Academiei Române şi Colegiul de redacţie al Revistei de Chimie solicită folosirea tabelului periodic al elementelor aşa cum este prezentat pe coperta a IV-a.

Greutăţile atomice sunt cifre fără dimensiune, egale din punct de vedere numeric cu masa molară a elementelor, exprimată în grame pe mol. Valorile prezentate în tabelul alăturat au un nivel de încredere faţă de ultima cifră de ±1 sau mai bun faţă de cele patru cifre semnificative, cu excepţia Li(±2), Ti(±3), Zn(±2), Ge(±2) şi Se(±3).

---

* Material redactat de dr. doc. D. I. Marchidan, conform I.U.P.A.C.

TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR
conform recomandarilor IUPAC

IUPAC

PERIOADA		GRUPA 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1s	1 H 1,008																	2 He 4,003
2	2s	3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
3	3s	11 Na 22,99	12 Mg 24,30											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
4	4s	19 K 39,1	20 Ca 40,08	3d 21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
5	5s	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	4d 39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
6	6s	55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	5d 71 Lu 175,0	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,9	84 Po 210,0	85 At 210,0	86 Rn 222,0
7	7s	87 Fr 223,0	88 Ra 226,0	6d 103 Lr 260,1	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns											
6				4f 57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 144,9	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0		
7				5f 89 Ac 227,0	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 239,1	95 Am 243,1	96 Cm 247,1	97 Bk 247,1	98 Cf 252,1	99 Es 252,1	100 Fm 257,1	101 Md 256,1	102 No 259,1		

blocul de elemente s

blocul de elemente d

blocul de elemente p

blocul de elemente f

INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ
Spl. Independenței Nr. 202
Sector 6 București 77208

E 1446

Bucuresti -Romania
septembrie 1992
vol. 43-pag. 541-604
Chem.Abs.
RCBUAU 43 (9)-541-604 (1992)

'92
9

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

SOCIETATEA COMERCIALA CU CAPITAL PRIVAT
"PIGMENTI" S.A., SOS BORSULUI 35, COD 3700
ORADEA, ROMANIA
J05/1879/14.05.1992
CONT 401460041 BCR-SA
CAP.SOCIAL 2.600.000 LEI
TELEFON: 99/14.47.39, 99/14.01.30
TELEFAX: 99/16.22.24
TELEX: 34377

PRODUCE SI LIVREAZA EN-GROS SI EN-DETAIL, O GAMA LARGA DE PIGMENTI ANORGANICI, STABILIZATORI SI MATERIALE DE UMPLUTURA PENTRU MASE PLASTICE

- cromat de zinc
- galben de crom mijlociu
- oxid verde de crom
- oxid negru de fier
- verde de crom mijlociu
- albastru de fier
- fosfat de zinc
- tetraoxicromat de zinc
- cromat de bariu
- galben de crom auriu etabilizat
- galben 33 orange
- galben Ba Pb
- oxid maroniu de fier
- fosfat de crom
- barita micronizata
- talc micronizat
- carbonat de calciu tratat
- sulfat tribazic de plumb
- stearat bibazic de plumb
- stearat de Ca-Zn
- chit de geam
- lichid antigel
- autovopsant

TOTODATA, EXECUTAM PRIN LABORATOR AUTORIZAT, ANALIZE DE:

1. Repartitii granulometrice pentru pulberi in intervalul 0-192 ., folosind granulometrul cu laser model 715, produs de firma CILAS-Franta
2. Grad de alb pentru pulberi, folosind metoda spectrala de determinare a culorilor, in coordonatele sistemului tricromatic RGB

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL ÎNVĂŢĂMÎNTULUI ŞI ŞTIINŢEI
Departamentul Ştiinţei

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

septembrie 1992
vol. 43, pag. 541 - 604
Chem. Abs.:
RCBUAU 43 (9) 541 - 604 (1992)

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

BADEA FLORIN, BAIULESCU G. EMIL, BĂNCILĂ VIRGILIU, BRANIŞTE GHEORGHE, DUMITRU VALENTIN, GHEORGHIU MIRCEA, HAIDUC IONEL, JINESCU VALERIU, MARGHITA DUMITRU, MĂGUREANU ADRIAN, MARCEAN MIHAI, MOTOIU MIHAI, PARASCHIV MIHAI, POPA OLIVIU, PREJMEREANU IOAN, VÎLCU RODICA, VLĂDEA RADU, ZGÎIA ION, ZUGRĂVESCU PAUL

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

9

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN şi G. GOLFINOPOULOS	545 - 548	Catalizatori zeolitici pentru sinteza hidrocarburilor alchil-aromatice
C.STRĂTULĂ, T. MIHAI, I. CHEŢA şi F. OPREA	549 - 552	Studiul comparativ al purificării caprolactamei cu doi solvenţi.II. Studiul echilibrului lichid-vapori
G. PANAITESCU	553 - 556	Studiul comparativ al cîtorva ecuaţii de stare
M ZAHARESCU, M. RĂILEANU, S. MIHAIU şi A. VASILESCU	557 - 560	Studii de gelifiere a solului de silice
O. FLOAREA şi R. DIMA	561 - 563	Valorificarea minereurilor de sulf. III. Intensificarea arderii concentratelor prin reacţia omogenă vapori de sulf-aer secundar
G. JINESCU şi V. LAVRIC	564 - 570	Intercondiţionarea transfer de masă - bioproces în bioreactoare. II. Transferul de masă în mediu biologic
Ş. UNGUREANU şi S. CURTEANU	571 - 575	Analiza de sensibilitate a sistemelor dinamice. I. Aplicaţii şi perspective
L. KÉKEDY	576 - 578	Chimia analitică de proces
I. GĂNESCU, I. POPA şi L. CHIRIGIU	579 - 582	Complecşi tiocianatocromici în analiza chimică. Noi metode de determinare a Cu (II) cu analogii sării lui Reinecke
E. ROMAN, M.V. POPA şi C. CRĂCIUN	583 - 585	Combaterea coroziunii oţelurilor de foraj în soluţii de acid clorhidric prin utilizarea inhibitorilor de coroziune
SCURTE COMUNICĂRI		
Z. GROPŞIAN, L. GABOR, R. MINEA şi D. GABOR	586 - 587	Contribuţii la perfecţionarea procesului de obţinere a lichidelor magnetice

Biotehnologie 589● Brevete 578 ● Conjunctură economică 597 ● Informaţii tehnico-ştiinţifice 601● Marketing Management 592

INHALT

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, G. GOLFINOPOULOS
Zeolithische Katalysatoren zur Synthese de alkalyaromatischen Kohlenwassertoffe 545

C. STRĂTULĂ, T. MIHAI, I. CHEŢA, F. OPREA
Vergleichsstudium betreffend die Reinigung des Kaprolaktams mit zwei Lösungsmitteln 11 Studium des Flüssigkeit-Dampf Gleichgewichts 549

G. PANAITESCU
Vergleichsstudium betreffend einige Zustandsgleichungen 553

M. ZAHARESCU, M. RĂILEANU, S. MIHAIU, A VASILESCU
Studien betreffend die Gelatinizierung der Siliziumdioxyderden 557

C. FLOAREA, R. DIMA
Verwertung de.' Schwefmineralien 111. Steigerung der ununterbrochenen Verbrennung der Konzentrate anhand der homogenen Reaktion der sekundären Schwefwl-Luft-Dämpfe 561

G. JINESCU, V. LAVRIC
Wechselwirkung zwischen Massenübertragung und Bioprozess in Bioreaktoren II. Massenübertragung im biologischen Medium 564

Ş. UNGUREANU, S. CURTEANU
Empfindlichkeitsanalyse betreffend die dynamischen Systeme I. Anwendungen und Ausblick 571

L. KÉKEDY
Analytische Chimie der Prozesse 576

I. GĂNESCU , I. POPA, L. CHIRIGIU
Thiozyanato-aromatische Komplexverbindungen in der chemieschen Analyse. Neue Methoden zur Bestimmung des Cu (11) anhand der Analogen des Reinecke-Saltzes 579

SOMMAIRE

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, G. GOLFINOPOULOS
Catalyseurs zéolithiques pour la synthèse des hydrocarbures alkylaromatiques 545

C. STRĂTULĂ, T. MIHAI, I. CHEŢA, F. OPREA
Etude comparative de la purification de la caprolactame à deux solvents. II. Etude de l'equilibre liquide-vapeurs 549

G. PANAITESCU
Etude comparative de quelques équations d'état 553

M. ZAHARESCU, M. RĂILEANU, S. MIHAIU, A. VASILESCU
Etudes de gélification du sol de silices 557

O. FLOAREA, R. DIMA
Valorisation des minérais de soufre. III. Intensification de la combustion des concentrés par la réaction homogène vapeurs de soufre - air secondaire 561

G. JINESCU, V. LAVRIC
Interconditionnement transfert de masse-bioprocessus dans les bioréacteurs II. Transfert de masse en milieu biologique 564

S. UNGUREANU, S. CURTEANU
Analyse de sensibilité des systèmes dynamiques. I. Applications et perspectives 571

L. KÉKEDY
Chimie analytique de processus 576

I. GĂNESCU, I. POPA, L. CHIRIGIU
Complexes tiocyanato-chromiques dans l'analyse chimique. Nouvelles méthodes de détérmination de Cu (II) avec les analoques du sel de Reinecke 579

E. ROMAN, M.V. POPA, C. CRĂCIUN
Bekämpfung der Korrosion der Stähle für Bohrungen in Chlorwasserstofflösungen durch Anwendung der Korrosionsinhibitoren 583

KURZBERICHTE
Z. GROPIŞAN, L. GABOR, R. MINEA, D. GABOR
Beitäge zur Besserung des Prozesses zur Erhaltung von magnetischen Flüssigkeiten 586

Zweks Kontaktaufnahme mit den Verfassen, wenden Sie sich bitte an:

Revista de Chimie, R - 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12 - 202, România

E. ROMAN, M.V. POPA, C. CRĂCIUN
Lutte contre la corrosion des aciers de forage en solutions d'acide chlorhydrique par l'utilisation des inhybiteurs de corrosion 583

BREVES COMMUNICATIONS
Z. GROPIŞAN, L. GABOR, R. MINEA, D. GABOR
Contributions au perfectionnement du processus d'obtention des liquides magmétiques 586

Le personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitée à s' addresser à:

Revista de chimie, R - 77131, Bucureşti, calea Plevnei nr. 139, C.P. 12- 202, România

CONTENTS

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, G. GOLFINOPOULOS
Zeolite Catalysts for the Alkylaromatic Hydrocarbons Synthesis 545

C. STRATULĂ, T. MIHAI, I. CHEŢA, F. OPREA
A Comparative Study of Caprolactam Purification with 2 Solvents. II Study of the Liquid-Vapours Equilibrium 549

G. PANAITESCU
A Comparative Study of Several State Equations 553

M. ZAHARESCU, M. RĂILEANU, S. MIHAIU, A. VASILESCU
Silica Soil Gelatinization Studies 557

O. FLOAREA, R. DIMA
Sulphur Ores Turning to Account. III Concentrates Burning Intensification by Homogeneous Sulphur Vapours Secondary Air Reaction 561

Содержание

В. ПЭРЭУЩАНУ, И ПОНОРАН, Г.ГОЛФИНОПУЛОС
Цеолитные катализаторы синтьза алкил-ароматических углеводородов 545

К.СТРЭТУЛЭ, Т.МИХАЙ, И.КЕЦА, Ф.ОПРЯ
Сравнительное исследование очищения капролактама двумя растворителями. II. Исследование равновесия жидкость-пары 549

Г.ЛАКАИТЕСКУ
Сравнительное исследование некоторых уравнений состояния 553

М.ЗАХАРЕСКУ, М. РЭИЛЯНУ, С.МИХАЮ, А.ВАСИЛЕСКУ
Гелеобразовательное исследование кремнезёмной почвы 557

О.ФЛОАРЯ, Р.ДИМА
Освоение серной руды. III. Интенсификация прокаливания концентратов однородной реакцией серные пары-вторичный воздух 561

G. JINESCU, V. LAVRIC

Mass Transfer - Bioprocess Interconditioning in Bioreactions II Mass Transfer in Biological Medium 564

S. UNGUREANU, S. CURTEANU

Dynamic Systems Sensitivity Analysis. I. Applications and Prospects 571

I. KÉKEDY

Process Analytical Chemistry 576

I. GĂNESCU, I. POPA, L. CHIRIGIU

Thiocyanate-Chromic Complexes in the Chemical Analysis New Methods of Cu (II) Detrmination with the Reinecke Salt Analogue (50) 579

E. ROMAN, M.V. POPA, C. CRĂCIUN

Methods for Fighting the Drilling Steel Corrosion in Hydrochloric Acid, by Corrosion Inhibitors 583

SHORT COMMUNICATIONS:

Z. GROPŞIAN, L. GABOR, R MINEA, D. GABOR

Contributions to the Improvement of the Magnetic Liquids Production Process 586

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie. R - 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12 - 202, România

Г.ЖИЖЕСКУ, В.ЛАВРИК

Взаимокондиционирование массообмен-биопроцесс биореакторов.II. Массообмен в биологической среде 564

С.УНГУРЯНУ, С.КУРТЯКУ

Чувствительный анализ динамических систем. I. Применение и перспективы. 571

Л.КЕКЕДИ

Аналитическая химия процесса 576

И. ГЭНЕСКУ, И.ЛОПА, Л. КИРИДЖИУ

Тиоцианат хромовые комплексы в химическом анализе Новые методы определения Cr (II) аналогами соли Рейнеке (50) 579

И.РОМАН, М.В.ЛОПА, К.КРЭЧИУН

Борьба с коррозией у буровой стали в растворах соляной кислоты применением ингибиторов коррозии 583

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

З. ГРОПСЯН, Л.ГАБОР, Р.МИНЯ, Д.ГАБОР

Вклад в усовершенствовании процесса получения магнитных жидкостей 586

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу

Revista de chimie, R - 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12 - 202, România

VICTOR PĂRĂUȘANU
ILEANA PONORAN
GEORGIOS GOLFINOPOULOS

Catalizatori zeolitici pentru sinteza hidrocarburilor alchil — aromatice

C.Z.: 547: 66.062.23: 661.183.6

This paper presents the results of research performed on the synthesis and physical-structural characteristics of certain ZSM-5 zeolite based catalysts.
The catalysts synthesized by ion exchange modification, present a high selectivity in some para-substituted alkylaromatic hydrocarbon production process.

Hidrocarburile alchil-aromatice, şi în mod deosebit derivaţii benzenului, sînt larg utilizate în cele mai variate domenii ale industriei chimice organice şi petrochimice, în calitate de solvenţi selectivi sau materii prime de bază. O clasă deosebit de importantă de compuşi alchil-aromatici o constituie dimetilbenzenii (xilenii), care se obţin în principal prin separare din fracţiunea benzen-toluen-xileni (BTX) din benzinele de reformare catalitică şi benzina de piroliză. Dintre aceştia, *m*-xilenul pur se utilizează în cantităţi limitate ca solvent în industria electronică, izomerul orto al dimetilbenzenului este materia primă de bază pentru fabricarea anhidridei ftalice, proporţia sa în benzinele de reformare catalitică şi de piroliză asigurînd necesarul pe plan mondial. Partea cea mai mare rămîne însă în benzină, ca un component cu cifră octanică ridicată şi se transformă, prin izomerizare în *p*-xilen, care stă la baza industriei de fibre sintetice poliesterice.

Creşterea continuă a proporţiei de fibre poliesterice explică interesul pentru majorarea disponibilului de *p*-xilen şi dezvoltarea a numeroase tehnologii de fabricare a acestui produs, dintre care se menţionează: izomerizarea *m*-xilenului, disproporţionarea toluenului, alchilarea selectivă a toluenului cu metanol, conversia metanolului şi în perspectivă sinteza Fischer-Tropsch selectivă.

Selectivitatea ridicată în *p*-xilen a procedeelor Fischer Tropsch se bazează pe utilizarea unor catalizatori cu selectivitate de formă, din clasa ZSM-5 [1]. Este interesant de subliniat faptul că în cazul procesului de conversie a metanolului pe catalizatori zeolitici din clasa ZSM-5 se pot obţine selectivităţi ale *p*-xilenului în fracţiunea de hidrocarburi aromatice C_8, care depăşesc compoziţia calculată teoretic, pe bază de echilibru termodinamic. Acest fapt se datoreşte proprietăţilor de selectivitate de formă ale acestui zeolit în domeniul hidrocarburilor aromatice C_8 [2, 3].

Se poate afirma că în domeniul sintezei de hidrocarburi alchil-aromatice prezintă interes teoretic şi practic procedeele de obţinere selectivă a izomerilor substituiţi în poziţia *para*. Aceste procese se pot realiza prin utilizarea de catalizatori pe bază de zeolit ZSM-5, ceea ce justifică orientarea lucrărilor experimentale în domeniul sintezei şi modificării zeolitului ZSM-5 în scopul măririi proprietăţilor sale de a orienta reacţia de sinteză a hidrocarburilor alchil-aromatice în poziţia *para* [4-11]

Din datele de literatură analizate reiese că, fără excepţie, toate procedeele de modificare a zeoliţilor făcute în scopul de a li se mări selectivitatea în compuşi aromatici *p*-substituiţi, duc la o reducere a stabilităţii în timp a catalizatorilor zeolitici, manifestată prin reducerea conversiilor globale ale reactanţilor. Prin modificări corespunzătoare, dimensiunile porilor pot fi modificate în limite înguste, dar suficiente pentru a se obţine catalizatori cu selectivitate de formă pentru un anumit produs, în mod deosebit pentru *p*-xilen sau omologi superiori ai hidrocarburilor alchil-aromatice *p*-substituite.

Partea experimentală.

Zeolitul ZSM-5, care nu are corespondent în natură, s-a obţinut prin tratamentul hidrotermal a unui gel de alumino-silice în prezenţa bromurii de tetra *n*-propilamoniu ca agent de orientare [12]. Acest zeolit a fost utilizat ca referinţă pentru studiile următoare, efectuate pe zeoliţi ZSM-5 preparaţi după o metodologie modificată, utilizînd ca substanţă organică de orientare di-*n*-propilamina. Modulul zeolitului, respectiv raportul SiO_2/Al_2O_3 în gelul amorf a fost de 50, astfel că în final s-au obţinut probe de zeolit ZSM-5 cu modulul cuprins între 50, 5 şi 52.

Gelul amorf de aluminosilicat s-a preparat prin amestecarea, în proporţii corespunzătoare, a soluţiei de silicat de sodiu 10% cu o soluţie de azotat de aluminiu

Prof. dr. ing. VICTOR PĂRĂUȘANU, conf. dr. ing. ILEANA PONORAN, Academia de Studii Economice – Bucureşti, Facultatea de Management.
Dr. ing. GEORGIOS GOLFINOPOULOS, Institutul Politehnic – Bucureşti.

5% şi fixarea *p*H-ului la 12 cu hidroxid de sodiu. La suspensia amorfă de aluminosilice s-a adăugat, pentru fiecare atom de aluminiu, 1 mol de di-*n*-propilamină. După o maturare la 50^{0}C, timp de 4h, sub agitare, suspensia s-a încărcat într-o autoclavă teflonată de 200 ml, care după închidere şi etanşare, s-a introdus într-o etuvă, unde s-a menţinut timp de 50 h la o temperatură de 174^{0}C. După răcirea autoclavei, din mediul de reacţie, se separă prin centrifugare, la o turaţie de 700 rot/min, forma Na a zeolitului.

Conform datelor de literatură, modificarea zeolitului cu alte elemente s-a făcut în cursul procesului de cristalizare prin introducerea elementului modificator în mediu de reacţie, în proporţie de 2% gr. faţă de zeolitul uscat. Pe această cale s-au obţinut zeoliţi ZSM-5 modificaţi cu Pb, P, Mg, Zn şi Cr. Metodologia de prelucrare a zeoliţilor, pînă la forma finită a catalizatorilor, este similară şi este prezentată în continuare.

Zeolitul brut, sub forma Na s-a uscat timp de 8 h la temperatura de 110^{0}C, după care a fost calcinat timp de 4 h la 550^{0}C.

Operaţia de calcinare favorizează extracţia cantitativă a Na, care se face prin tratarea zeolitului la 90-95^{0}C, sub agitare timp de 2 h cu azotat de amoniu 0,5 M şi un raport zeolit/soluţie azotat de amoniu de 1/5. Extracţia se repetă de trei ori, după care conţinutul de sodiu din zeolit coboară sub 0,03%. Pe această cale s-a obţinut forma amoniu a zeolitului, după care prin centrifugare şi uscare timp de 8 h la 110^{0}C este transformată în forma H, prin calcinare 4 h la 550^{0}C.

În cadrul lucrărilor de cercetare au fost sintetizaţi şi catalizatori pe bază de zeolit ZSM-5 modificat cu cantităţi variabile de Na, prin schimb ionic controlat, din soluţii de azotat de amoniu.

Catalizatorii zeolitici s-au obţinut prin înglobarea zeoliţilor rezultaţi după efectuarea operaţiilor descrise, în matrice de SiO_2, în proporţie de 50% zeolit şi 50% matrice, urmată de extrudere în granule cu diametrul de 1,5 mm şi lungimea de 2-4 mm, uscare şi calcinare finală, timp de 4 h la 500^{0}C.

Caracterizarea fizico-structurală şi chimică s-a efectuat pe zeolitul concentrat, în formă finală, după a doua calcinare, respectiv forma sa H şi formele schimbate ionic la zeoliţii modificaţi cu cantităţi variabile de Na.

Deoarece proprietăţile catalitice ale zeolitului depind hotărîtor de realizarea în cursul sintezei hidrotermale a structurii cristalografice a ZSM-5, analiza roentgenografică de structură s-a efectuat pe zeolitul brut, forma Na şi au fost prelucrate în continuare numai probele în care prin analiza cu raze X s-a constatat o puritate de fază de minim 95% şi grade de cristalinitate, raportate la etalon, mai mari de 95%.

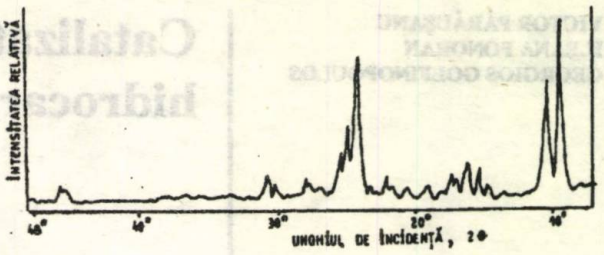


Fig. 1. Spectrul de raze X al probei de zeolit ZSM-5 sintetizat cu di-*n*-propilamină.

Înregistrările s-au făcut cu un aparat DRON-3 în următoarele condiţii de lucru: radiaţie -CuK α ; filtru - Ni; fante 0,25, x 0,5 x 0,5 x 10 mm; viteza de întregistrare - 1^0/min x 720 mm/h; sensibilitate-X 2000.

Toate probele de zeoliţi preparate, ca şi zeolitul modificat prin schimb ionic cu cantităţi variabile de Na au un spectru de raze X apropiat de al zeolitului ZSM-5 sintetizat cu di-*n*-propilamină *(fig.1)*

Datele spectrului de raze X al probei prelucrate comparativ cu datele de literatură [13, 14] sînt prezentate în *tabelul 1.* Se menţionează că poziţia benzilor din toate probele sintetizate se încadrează în valoarea *d*, în limitele admise ale erorilor experimentale de ± 0,05 Å. În proporţia de circa 2% în care s-au introdus elementele modificatoare, acestea nu au modificat vizibil reţeaua zeolitului şi deci poziţia şi intensitatea liniilor din spectrele de raze X ale probelor.

Evoluţia în timp a procesului de cristalizare şi stabilirea momentului în care gradul de cristalinitate a probei ajunge la valori de peste 95% a putut fi urmărită, în cazul zeoliţilor obţinuţi în prezenţa di-*n*-propilaminei, prin analiza termogravimetrică a unei cantităţi mici de material solid, prelevat şi uscat în etuvă la 105^{0}C, timp de 30 min.

Curbele termogravimetrice au fost obţinute cu derivatograful MOM, Q - 1000 în următoarele condiţii de lucru: creuzet de platină, cantitate de probă circa 600 mg; inert: aluminosilice calcinată la 1200^{0}C; viteza de încălzire - 10^{0}C/min; viteza de rulare a hîrtiei -2 mm/min; sensibilitate pentru semnale - ATD=1/10, TG = 1/3.

În figura 2 se prezintă curbele termogravimetrice pentru 6 probe de zeoliţi sintetizaţi. Curbele de desorbţie programată a di-*n*-propilaminei de pe materialele zeolitice sînt caracteristice şi ele pot diferenţia atît gradul de cristalinitate cît şi prezenţa unor faze cristaline străine. Astfel, proba 1 foarte slab cristalizată desoarbe di-*n*-propilamină sub forma unei curbe aplatizate, necaracteristice, în domeniul 300-550^{0}C. Proba 5, cu un grad de cristalinitate de 100%, prezintă o curbă ATD caracteristică, cu un pic ascuţit, bine diferenţiat, la temperaturi în jur de 430^{0}C, care probabil reprezintă desorbţia di-*n*-propilaminei de pe centrii acizi ai zeolitului ZSM-5. Prin diminuarea gradului de cristalinitate la 94% în proba 6, forma curbei ATD nu se modifică, dar

Tabelul 1

BENZILE CARACTERISTICE DIN SPECTRUL DE RAZE X ALE ZEOLITULUI ZSM-5.

h k l	d(Å)± 0,05	*I* (unităţi convenţionale)	
		literatură	probă sintetizată
110	11,20	2210	2190
020	9,90	1680	1690
200	7,41	560	565
111	7,06	390	380
130	6,70	620	615
121	6,36	1220	1235
201	5,98	1250	1245
x1	5,70	960	960
221	5,56	1330	1340
131	5,36	390	395
330	5,12	490	495
x2	5,01	590	585
150 +	4,98	670	680
420	4,61	978	980
241	4,46	650	645
002	4,36	1500	1510
112	4,26	1600	1605
202 +	4,02	900	910
510	3,85	10680	10700
060	3,83	8070	8065
530 +	3,75	3380	3385
222	3,72	5110	5120
441	3,65	3600	3600
402	3,49	750	755
531	3,44	1150	1160
152	3,34	1380	1400
621	3,31	1220	1225
370	3,05	1340	1350
461	2,98	1370	1375

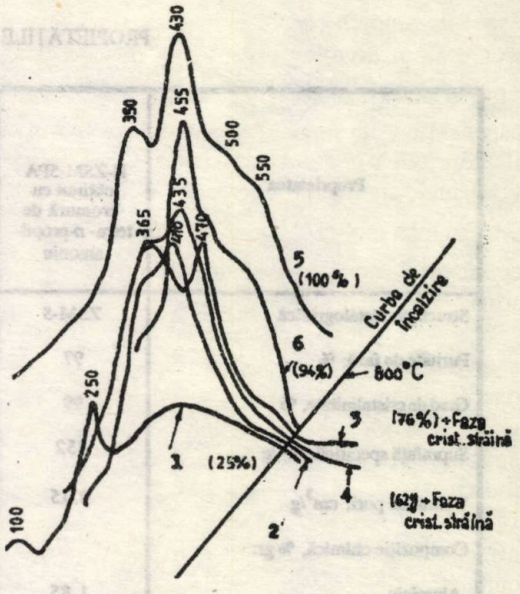


Fig. 2. Curbele termogravimetrice diferenţiale (ATD) pentru probe de zeoliţi ZSM-5 obţinute prin cristalizare în prezenţa di-*n*-propilaminei.

înălţimea picului caracteristic scade evident. Prezenţa în zeolit a unor faze cristaline străine (probele 3 şi 4) modifică sensibil atît înălţimea picului caracteristic cît şi forma curbelor ATD.

Din experimentările efectuate s-a constatat că prelungirea timpului de cristalizare după ce poritatea de fază a zeolitului ZSM-5 ajunge aproape de 100%, determină apariţia de faze cristaline străine, de tipul α - cuarţ sau gipsat, care înrăutăţesc caracteristicile de activitate şi selectivitate ale zeolitului ZSM-5.

Suprafeţele specifice şi volumele de pori ale probelor de zeoliţi, determinate înainte de înglobarea în matricea de silice s-au măsurat din curbele de desorbţie a N_2, după metoda uzuală BET.

Analiza chimică a zeolitului, înainte de diluare cu matricea, s-a efectuat prin absorbţie atomică pe soluţii obţinute prin dezagregarea zeolitului cu HF, sub presiune, în containere teflonate.

Principalele caracteristici ale zeoliţilor sintetizaţi sînt prezentate în *tabelul 2* şi arată că proprietăţile fizico-structurale ale acestora sînt apropiate, practic înscriindu-se în limitele de erori experimentale proprii metodelor de analiză şi aparatelor utilizate.

Principalele diferenţe dintre probe se referă la agentul organic de cristalizare sau agent de direcţionare şi la modificarea prin schimb ionic cu Na, precum şi în reţea cu P, Pb, Cr, Zn, Mg.

După cum s-a constatat, prin modificările zeolitului ZSM-5 apar diferenţe în caracteristicile acide, evidenţiate de forma curbelor de termodesorbţie programată a amoniacului, dar aceste diferenţe nu duc la modificări evidente ale selectivităţii catalizatorilor sintetizaţi [15].

Tabelul 2

PROPIETĂŢILE FIZICO-CHIMICE ALE ZEOLIŢILOR SINTETIZAŢI.

Proprietatea	H-ZSM-5PA obţinut cu bromură de tetra- *n*-propil-amoniu	Zeoliţi ZSM-5 obţinuţi cu di- *n*-propilamină							
		H-ZSM-5PA	Na-ZSM-5-PA			Zeoliţi ZSM-5-PA modificaţi în reţea			
			1	2	3	P	Pb	Cr	Zn	Mg
Structura cristalografică	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5
Puritate de fază, %	97	98	98	98	98	99	97	96	97	99
Grad de cristalinitate, %	99	98	98	98	98	97	96	97	98	99
Suprafaţă specifică, m^2/g	352	345	340	340	335	325	340	315	320	330
Volum de pori, cm^3/g	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13	0,15	0,14	0,13	0,13	0,14
Compoziţie chimică, % gr:										
-Aluminiu	1,85	1,86	1,86	1,86	1,86	1,84	1,83	1,82	1,83	1,84
-Natriu	0,025	0,022	1,10	1,51	2,05	0,015	0,018	0,021	0,017	0,02
-Element modificator	-	-	-	-	-	2,50	1,85	1,96	2,01	2,05
Modul SiO_2/Al_2O_3	50,5	51,9	51,9	51,9	51,9	51,2	51,8	52,0	51,9	51,7

Concluzii

Prin sinteza unor zeoliţi ZSM-5 modificaţi s-a urmărit obţinerea unor catalizatori cu selectivitate de formă pentru sinteza unor izomeri ai hidrocarburilor alchilaromatice substituiţi în poziţia *para*.

S-au sintetizat o serie de catalizatori pe bază de zeolit ZSM-5, printr-un tratament hidrotermal, după o tehnologie modificată, utilizînd ca substanţă organică de direcţionare di-*n*-propilamina.

În urma caracterizărilor fizico-structurale efectuate pe probele de zeoliţi modificaţi s-a stabilit gradul ridicat de cristalinitate, de peste 95% al acestora, cît şi prezenţa în unele probe de zeoliţi a unor faze cristaline străine. Din analiza chimică a zeoliţilor sintetizaţi rezultă că proprietăţile acestora sînt apropiate, înscriindu-se practic, în limitele erorilor experimentale şi se referă în special la modificările în reţea prin schimb ionic.

Bibliografie

1. PĂRĂUŞANU, V., POP, GR., MUSCA, G., şi COROBEA, M., Economia hidrocarburilor, II, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1987.
2. YASHIMA, T., IANKA, A., şi NAMBA, S., Sekiyu Gakkaishi 28, 1985, p. 26.
3. HAGGIN, J., C.E.N., 1 iunie, 1987, p. 26.
4. WEISZ, P.B., şi FRILETTE, V.J., J. Phys. Chem. 64, 1960, p. 382.
5. MEISEL, S.L., MC, CULLOUGH, J.P., LECHTHALER, C.H., şi WEISZ, *P.B.*, Leo Friend Symposium, ACS, Ind.Eng. Chem.Div., Chicago, August, 1977.
6. HEINEMAN, H., Catal. Rev. Sci. Eng., 23, nr.1-2, 1981, p. 315.
7. GRANDIO, P., SCHNEIDER, F.H., SCHWARTZ, A.B., şi WISE J.J., Hydroc. Process., nr. 8, 1972, p. 85.
8. XXX Hydroc. Process, nr. 2, 1988, p. 90A
9. MEISEL, S.L., MC., CULLOUGH, J.P., LECHTHALER, C.H., şi WEISZ, P.B., Chem. Tech., 6, nr. 127, 1976, p. 86.
10. TITCHNER, A.I., Chemistry and Industry, 6 nov. 1982, p.841.
11. CHANG, C.D., Hidrocarbons from Methanol, Chem.Ind.Series, 10, Marcel Deker Inc., New York, 1983, p.82.
12. ARGAUER, R.J., şi LANDOLT, G., (Mobil Oil Co), Brevet SUA 3 702 886, 1972.
13. MEIER, W.M., şi OLSON, D.H., Atlas of zeolite Structure Types, Structure Commission of the International Zeolite Association, Zuiich, 1978.
14. KOKOTAILO, G.T., LAWTON, S.L. şi, OLSON D.H., Nature, 273, 1978, p. 437.
15. POP, GR., SARĂU, A., POP, E. TOMI, P., IVĂNESCU D. şi GANEA, R., Rev. Chim. (Bucureşti), 39 nr. 12, 1988, p. 1093.

Intrat în redacţie: 28 VIII 1991

COSTICĂ STRĂTULĂ
TUDOR MIHAI
ILIE CHEŢA
FLORIN OPREA

Studiul comparativ al purificării caprolactamei cu doi solvenţi

II. Studiul echilibrului lichid — vapori

C.Z: 547.473.2: 66.062

The paper presents a comparative study of the liquid-vapour equilibrium data in the case of the caprolactam-benzene, caprolactam-trichloroethylene and caprolactam - water binary system. The equilibrium data based on the vapour pressure measurement of certain known composition mixtures were obtained, at different temperatures, the data correlation being done based on Wilson model. Consequently, conclusions were drawn regarding the separation technology and the respective parameters.

După cum s-a arătat în prima parte a studiului comparativ de purificare a caprolactamei cu doi solvenţi [3], parte destinată extracţiei caprolactamei din cele două faze rezultate la neutralizare, operaţiile de extracţie din cadrul schemelor tehnologice de purificare sînt urmate de operaţii de fracţionare şi stripare necesare recuperării solvenţilor şi recirculării lor la coloanele de extracţie.

Pentru dimensionarea tehnologică a coloanelor de fracţionare şi stripare, în cazul utilizării celor doi solvenţi (benzenul şi tricloretilena) a fost necesară obţinerea datelor experimentale de echilibru lichid - vapori şi prelucrarea acestora la o formă, care să le facă utilizabile în calcule.

Deoarece în literatură nu s-au găsit date de echilibru lichid - vapori pentru sistemele binare solvent - caprolactamă, ele s-au determinat experimental în loborator pentru ambii solvenţi (benzen şi tricloretilenă).

Pentru corelarea variaţiei coeficienţilor de activitate cu compoziţia, coeficienţi necesari calculului datelor de echilibru lichid - vapori, s-a ales ecuaţia Wilson [2, 4]:

$$\ln \gamma_1 = -\ln\left(X_1 + \Lambda_{12}X_2\right) + X_2 \cdot \left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12}X_2} + \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21}X_1}\right) \quad (1)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln\left(X_2 + \Lambda_{21}X_1\right) + X_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12}X_2} + \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21}X_1}\right) \quad (2)$$

Prof. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, ing. TUDOR MIHAI, dr. ing. ILIE CHEŢA, ing FLORIN OPREA, Institutul de Petrol şi Gaze – Ploieşti, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie.

Rezultatele obţinute în corelarea datelor de echilibru lichid - vapori cu ajutorul ecuaţiei Wilson sînt superioare în cele mai multe cazuri, faţă de cele care se obţin cu ajutorul altor relaţii, ce utilizează acelaşi număr sau un număr mai mare de parametri.

1. Echilibrul lichid - vapori pentru sistemul binar caprolactamă - solvent (benzen şi tricloretilenă) la diferite presiuni

Pentru obţinerea parametrilor ecuaţiei Wilson s-au determinat, pentru amestecuri de concentraţie cunoscută de caprolactamă cu cei doi solvenţi, presiunile de vapori la diferite temperaturi. S-a ales această cale deoarece, datorită volatilităţii reduse a caprolactamei, concentraţia acesteia în faza vapori este scăzută şi practic imposibil de determinat exact prin analiză.

Determinările s-au efectuat pe un aparat de construcţie cunoscută, iar substanţele au avut următoarele proveniente:

-benzen şi tricloretilenă - produse Reactivul Bucureşti, purificate ulterior în laborator prin fracţionare pe o coloană Bruun cu patruzeci de talere.

-caprolactamă - reactiv Merck.

Datele experimentale obţinute pe acest aparat sînt reprezentate în figurile 1 şi 2.

Prin prelucrarea datelor experimentale, utilizînd un program de calcul al coeficienţilor de activitate bazat pe ecuaţia Wilson, s-au determinat parametrii ecuaţiei Wilson pentru cele două sisteme. Ca funcţie obiectiv (pentru minimizare) s-a utilizat suma pătratelor abaterilor de la condiţia punctului de fierbere.

Valorile coeficienţilor ecuaţiei Wilson, obţinute în cazul celor două sisteme, sînt:

$$\Lambda_{12} = 1,0243;$$

$$\Lambda_{21} = 0,0$$

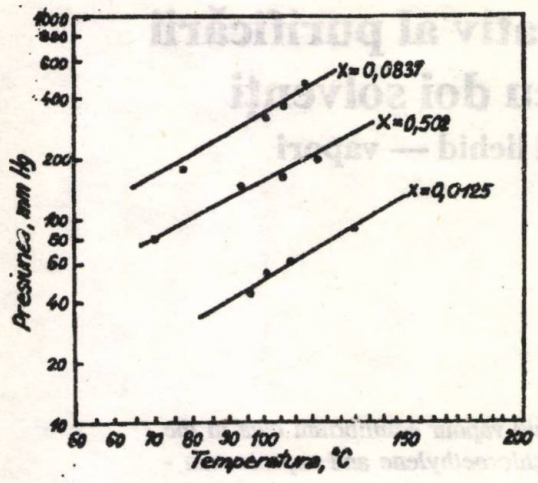


Fig. 1. Curbele de presiuni de vapori ale amestecurilor de benzen şi caprolactamă determinate experimental (*1* -x = 0,0837 fracţie molară benzen; *2* -x = 0,0502 fracţie molară benzen; *3* -x = 0,0125 fracţie molară benzen).

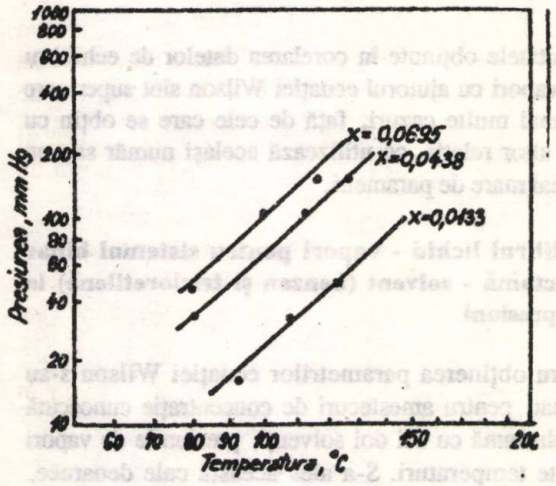


Fig. 2. Curbele de presiuni de vapori ale amestecurilor de tricloretilenă şi caprolactamă determinate experimental (*1* - x = 0,0695 fracţie molară tricloretilenă; *2* - x = 0,0438 fracţie molară tricloretilenă; *3* - x = 0,0133 fracţie molară tricloretilenă).

pentru sistemul benzen (1) - caprolactamă (2) şi

$$\Lambda_{12} = 0,4142;$$

$$\Lambda_{21} = 1,488$$

pentru sistemul tricloretilenă (1) – caprolactamă (2)

Pe baza acestor coeficienţi s-au calculat, tot cu ajutorul unui program de calcul, coordonatele unor puncte de pe curbele t - x- y ale celor două sisteme la diferite presiuni (760, 100, 80, 60 şi 40 mm Hg.).

Datele obţinute sînt prezentate în figurile 3 – 6.

Ambele programe amintite au fost scrise în limbajul Fortran şi rulate pe un microcalculator FELIX PC.

Din analiza figurilor 3 – 6 se observă că, la aceeaşi compoziţie şi temperatură, la amestecurile care conţin tricloretilenă şi caprolactamă, presiunile de vapori sînt mai scăzute decît în cazul amestecurilor de benzen cu caprolactamă. Acest lucru se explică atît prin presiunea de vapori mai scăzută a tricloretilenei în raport cu a benzenului (punctul normal de firbere este de 86,7°C la

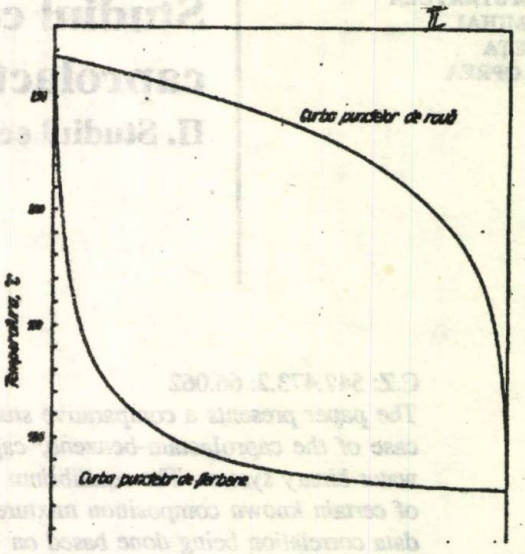


Fig. 3. Curba *t - x -y* a sistemului benzen - caprolactamă la 760 mm Hg.

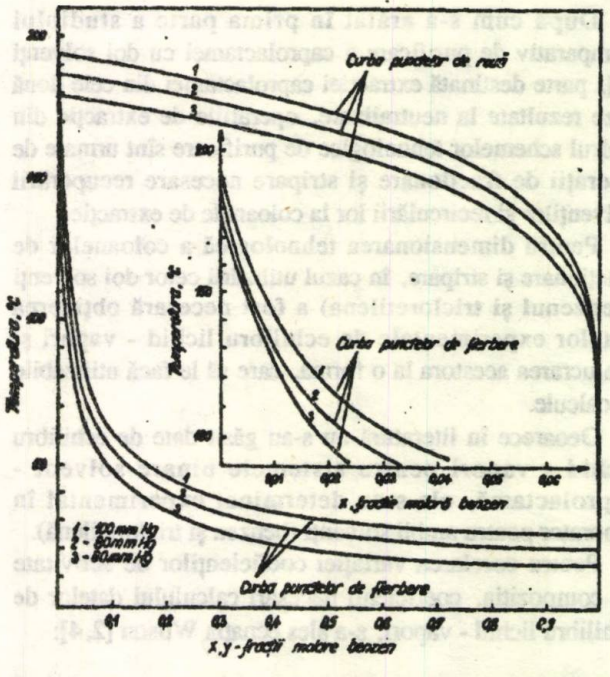


Fig. 4. Curbele *t - x - y* ale sistemului benzen - caprolactamă la 100, 80 şi 60 mm Hg.

tricloretilenă şi 80,1°C la benzen), dar mai ales prin coeficientul de activitate mai scăzut al tricloretilenei (1,5 faţă de 2,6 la benzen).

Acest fapt are ca efect următoarele:

-pentru aceeaşi compoziţie şi presiune, la baza coloanei de separare prin fracţionare, temperatura de fierbere a amestecului caprolactamă - solvent este mai mare în cazul utilizării tricloretilenei decît în cazul benzenului. De exemplu, pentru o concentraţie a solventului de 1 % masă (1,45% mol în cazul benzenului şi 0,87 % mol în cazul tricloretilenei) şi o presiune de 100 mm Hg, temperatura de fierbere în cazul solventului

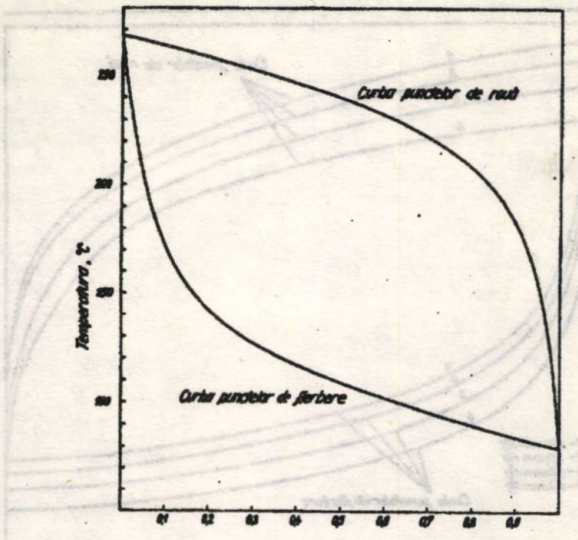


Fig. 5. Curba t -x -y a sistemului tricloretilenă - caprolactamă la 760 mm Hg.

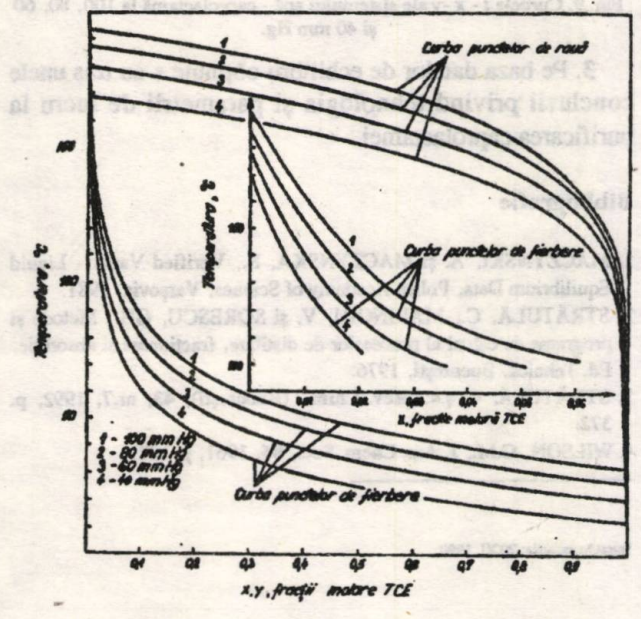


Fig. 6. Curbele t - x -y ale sistemului tricloretilenă - caprolactamă la 100, 80, 60 şi 40 mm Hg.

benzen este de 130°C, iar în cazul tricloretilenei este de 165°C;

-pentru aceeaşi presiune (100 mm Hg) şi temperatură (130°C) concentraţia benzenului la bază este de 1 % masă, iar concentraţia tricloretilenei de 2,77% masă;

-pentru aceeaşi temperatură (130°C) şi aceeaşi concentraţie în bază (1% masă) în cazul benzenului presiunea este de 100 mm Hg, iar în cazul tricloretilenei de 40 mm Hg.

De aceea, pentru obţinerea unui produs de bază cu maximum 1% masă solvent la o temperatură de maxim 130°C (temperatura de descompunere a caprolactamei), presiunea la baza coloanei trebuie să fie de 100 mm Hg în cazul benzenului (fapt care rezultă şi din operarea actualelor instalaţii) şi de 40 mm Hg în cazul tricloretilenei.

2. Echilibrul lichid - vapori pentru sistemul binar caprolactamă - apă la diferite presiuni

Utilizînd aceeaşi metodă experimentală şi de calcul, ca în paragraful 1, s-a studiat echilibrul lichid - vapori pentru sistemul apă - caprolactamă. Datele sînt redate în figura 7.

În cazul acestui sistem coeficienţii ecuaţiei Wilson sînt (*1* - apă, *2* -caprolactamă):

$$\Lambda_{12} = 1,1;$$

$$\Lambda_{21} = 0,75$$

Cu ajutorul acestor valori s-au calculat coordonatele unor puncte de pe curba t -x -y la presiunile de 760, 100, 80, 60 şi 40 mm Hg, datele obţinute fiind prezentate în figurile 8 şi 9.

Comparînd rezultatele obţinute cu datele publicate în literatură [1] se observă o bună concordanţă, unele diferenţe existente fiind nesemnificative. Astfel, conform [1], la 50 mm Hg pentru o concentraţie a apei în faza lichidă de 0,1440 fracţii molare, temperatura este de 78°C, în timp ce, pentru aceeaşi temperatură şi concentraţie, conform figurii 9, temperatura este de 77,5°C.

Din analiza rezultatelor obţinute rezultă următoarele:

-la 100 mm Hg, pentru obţinerea la baza coloanei a unei caprolactame cu 1 % masă apă (6% molar) este necesară o temperatură de 118°C;

-la 100 mm Hg şi 130°C conţinutul de apă în caprolactamă este de 4 % molar (0,65 % masă);

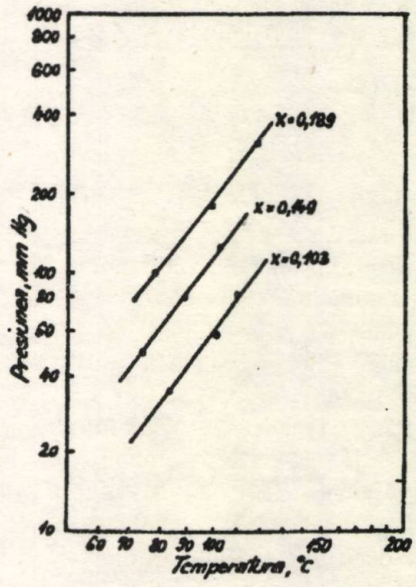


Fig. 7. Curbele de presiuni de vapori ale amestecurilor de apă şi caprolactamă determinate experimental (*1* - x = 0,189 fracţie molară apă; *2* - x = 0,1158 fracţie molară apă; *3* - x = 0,103 fracţie molară apă).

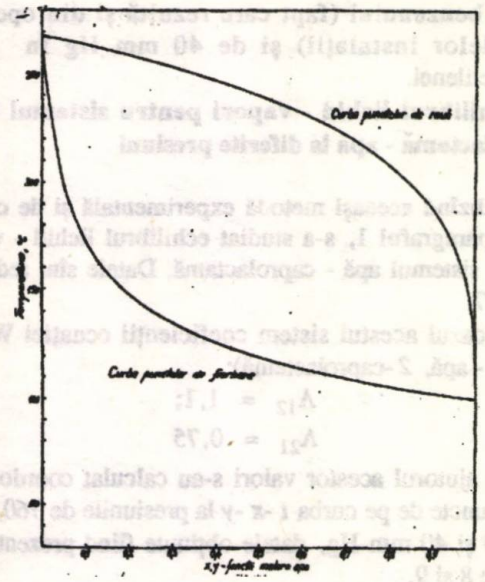


Fig. 8. Curba t - x -y a sistemului apă - caprolactamă la 760 mm Hg.

-pentru obţinerea în baza coloanei a unei caprolactame de 1 % masă apă (6 % molar) la 130°C este necesară o presiune mai mare de 100 mm Hg.

Concluzii

1. S-a studiat echilibrul lichid - vapori pentru sistemele binare benzen - caprolactamă şi tricloretilenă - caprolactamă pe baza măsurării presiunii de vapori a unor amestecuri de compoziţie cunoscută, la temperaturi diferite. Pentru corelarea datelor s-a folosit modelul Wilson.

2. S-a studiat, prin acelaşi procedeu, ca la punctul 1, echilibrul lichid - vapori pentru sistemul binar apă - caprolactamă. Rezultatele obţinute s-au comparat cu cele publicate în literatură, diferenţele fiind nesemnificative.

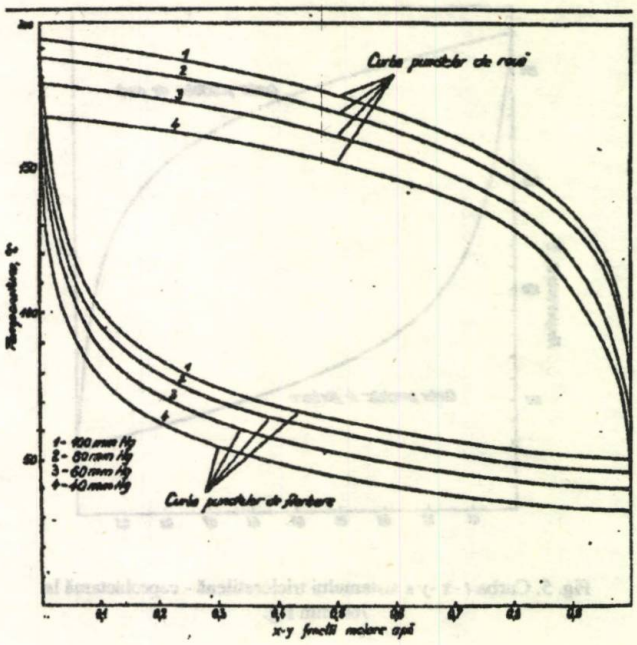


Fig. 9. Curbele t - x -y ale sistemului apă - caprolactamă la 100, 80, 60 şi 40 mm Hg.

3. Pe baza datelor de echilibru obţinute s-au tras unele concluzii privind tehnologia şi parametrii de lucru la purificarea caprolactamei.

Bibliografie

1. MACZYNSKI, A. şi MACZYNSKA, S., Verified Vapor - Liquid Equilibrium Data, Polish Academy of Scienes, Varşovia, 1981.
2. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V. şi SORESCU, GH., Metode şi programe de calcul al proceselor de distilare, fracţionare şi absorbţie, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
3. STRĂTULĂ, C. ş.a., Rev. Chim., (Bucureşti), **43**, nr.7, 1992, p. 372.
4. WILSON, G.M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 1961, p. 122.

Intrat în redacţie: 20.XI. 1990

GHEORGHE PANAITESCU

Studiul comparativ al cîtorva ecuaţii de stare

C.Z: 54-13 / -16

How can one choose an equation of state out of a rather large variety? A question difficult to answer. The paper offers in brief a method to select the most adequate equation of state for a given problem of separation. An application to six of the most used equations of state is given.

Alegerea unei ecuaţii de stare potrivită unei anumite probleme de separare prin echilibre lichid-vapori poate fi o sarcină dificilă. Numărul ecuaţiilor de stare şi al variantelor lor uneori foarte puţin diferite este realmente impresionant. Uzual se modelează amestecuri ceea ce face necesar calculul coeficienţilor din ecuaţia de stare pentru amestec pornind de la aceia corespunzători componenţilor puri. Pentru aceasta trebuie utilizată o aşa-numită regulă de amestecare. Regulile de amestecare sînt mai multe, ceea ce duce la încă o alegere. Criteriile de apreciere a calităţilor unei ecuaţii de stare sînt foarte diverse. Criteriul derivat din principiul verosimilităţii maxime [4] pare a fi foarte solid şi este utilizat în continuare pentru compararea cîtorva ecuaţii de stare cubice: Soave-Redlich-Kwong (SRK) [7], Peng-Robinson (PR) [6], Patel-Teja (PT) [5], Soave-Van der Waals (SVW) [8], Geană (G) [1], Patel-Teja-Valderrama (PTV) [9], menţionate aici în ordinea apariţiei lor în literatură. În ceea ce priveşte regula de amestecare, a fost utilizată regula cea mai comună şi cea mai comodă, cu un singur parametru binar.

Criteriul de comparare a ecuaţiilor de stare rezultă aproape ca un produs secundar în cursul procedurii de estimare a parametrilor k_{ij} din regula de amestecare, procedură bazată pe principiul verosimilităţii maxime. Simultan este pusă în evidenţă o măsură a abaterilor model-experiment, care permite o apreciere a calităţii ecuaţiei de stare în raport cu fiecare punct experimental şi, reciproc, a datelor experimentale individuale în raport cu ecuaţia modelatoare.

Dr. ing. mat. GHEORGHE PANAITESCU, Inginerie şi Proiectări, Instalaţii Petroliere – S.A. Ploieşti

Estimarea parametrilor k_{ij} se face pe baza unor vectori de date (P, T, x, y) - presiuni, temperaturi şi concentraţii în fazele lichid şi vapori în echilibru - date pentru amestecuri binare, obţinute experimental.

Ecuaţiile care modelează echilibrul

$$f_i^L - f_i^V = 0 \quad (i = 1,2) \tag{1}$$

exprimă egalitatea fugacităţilor celor doi componenţi în cele două faze. Fugacităţile se calculează succesiv prin utilizarea uneia din ecuaţiile de stare studiate, adaptată pentru amestecuri, în condiţiile experimentale (P, T, x), respectiv (P, T, y). Din cauza imperfecţiunilor modelului şi a erorilor în datele experimentale ecuaţiile (1) sînt satisfăcute numai aproximativ

$$F_i = f_i^L - f_i^V = \varepsilon_i \quad (i = 1,2) \tag{2}$$

Dacă modelul utilizat este aproape perfect atunci rezidualele ε_i sînt datorate numai erorilor experimentale şi se pot exprima, dacă se recurge la binecunoscuta formulă a lui Taylor (fără rest), ca funcţii liniare de erorile asupra variabilelor măsurate, precizate prin indici, presupuse independente şi normal distribuite, ceea ce se întîmplă în cvasitotalitatea cazurilor

$$\varepsilon_i = \frac{\partial F_i}{\partial P}\varepsilon_P + \frac{\partial F_i}{\partial T}\varepsilon_T + \frac{\partial F_i}{\partial x}\varepsilon_x + \frac{\partial F_i}{\partial y}\varepsilon_y \quad (i = 1,2) \tag{3}$$

Vectorul $\varepsilon' = (\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ are o matrice proprie de covariaţie, care se evaluează prin medierea produsului $\varepsilon \cdot \varepsilon'$. Inversa A a matricei de covariaţie apare în densitatea de repartiţie

$$f(\varepsilon) \equiv \left(\sqrt{\det A/2\pi}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\varepsilon' A\varepsilon\right) \qquad (4)$$

care modelează o repartiție normală bidimensională, și diferă de la un punct experimental la altul.

Produsul funcțiilor (4) pentru toate punctele experimentale maximizat în raport cu parametrul de estimat k_{ij} conduce la valoarea cea mai verosimilă a acestui parametru. Maximul acestui produs se realizează practic în aceleași condiții cu minimul expresiei

$$S \equiv \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_j' A_j \varepsilon_j \qquad (5)$$

Valoarea k_{ij} estimată are o componentă aleatoare. Pentru a evalua importanța acesteia se procedează mai întâi la completarea ecuației (3) cu încă un termen, care să compenseze prin partea aleatoare a parametrului estimat abaterile

$$\frac{\partial F_i}{\partial P}\varepsilon_P + \frac{\partial F_i}{\partial T}\varepsilon_T + \frac{\partial F_i}{\partial x}\varepsilon_x + \frac{\partial F_i}{\partial y}\varepsilon_y + \frac{\partial F_i}{\partial k_{ij}}\varepsilon_k \equiv 0 \qquad (6)$$
$$(i \equiv 1,2)$$

Admițând că datele sînt perfecte și modelul adecvat, deviațiile ε sînt datorate în exclusivitate părții aleatoare a parametrului k_{ij}. Relațiile (6) se transformă în

$$\frac{\partial F_i}{\partial k_{ij}}\varepsilon_k \equiv = \varepsilon_i \quad (i \equiv 1,2) \qquad (7)$$

și repetate pentru toate punctele experimentale duce la o ecuație matricială

$$B\,\varepsilon_k \equiv = \varepsilon \qquad (8)$$

cu B o matrice bloc diagonală, cu ε vectorul tuturor erorilor ε_i corespunzătoare punctelor experimentale. Multiplicarea la stînga a ecuației (8) cu inversa generalizată a matricei B duce la:

$$\varepsilon_k \equiv = (B'B)^{-1}B'\varepsilon \qquad (9)$$

și printr-o operație de mediere se obține dispersia variabilei aleatoare k_{ij}

$$\tau_k^2 \equiv (B'B)^{-1}B'W_\varepsilon B\,(B'B)^{-1} \qquad (10)$$

în care W_ε este matricea de covariație a vectorului ε. Dispersia permite stabilirea unui interval de încredere pentru k_{ij}, interval de valori ale acestui parametru echivalente statistic. Intervalul de încredere pentru nivelul 0,95 este centrat pe valoarea estimată a lui k_{ij} și are o lărgime de $2 \cdot 1,96 \cdot \tau_k$.

Revenind la ecuația (4) - centrala pentru criteriul de apreciere a calităților unei ecuații de stare - este de observat că acele curbe pe care funcția densitate de repartiție este constantă sînt elipse deoarece argumentul exponențial este o formă pătratică pozitiv definită. Aria interioară unei asemenea elipse este proporțională cu probabilitatea ca punctul de coordonate $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$, vîrful vectorului ε, să se situeze în interiorul elipsei. O elipsă, care închide o arie a ($0<a<1$) înlocuiește ceea ce în cazul unidimensional se numește interval de încredere la nivelul a sau la nivelul de semnificație $(1-a)$.

Elipsa de încredere este determinată de ecuația

$$\left(\sqrt{\det A/2\pi}\right)\iint_E \exp\left(-\frac{1}{2}\varepsilon' A\varepsilon\right) d\varepsilon \equiv a \qquad (11)$$

scrisă pentru interiorul E al elipsei. Semnificația elipsei este următoarea: dacă modelul echilibrului este perfect cu parametrul k_{ij} estimat, atunci, în condiții normale, în $100a\%$ din cazuri vectorul ε are vîrful în interiorul elipsei și numai în $100(1-a)\%$ din cazuri vîrful acestuia este în afară. Sînt suspecte de erori mari, inacceptabile, punctele experimentale din această a doua categorie. Raționamentul poate fi reformulat în distanțe față de centrul elipsei de încredere. Distanțele capătă aici un sens particular. Integrala (11) se calculează printr-o dublă schimbare de variabilă. Prima aduce forma pătratică din exponențială la forma canonică, cu matricea A diagonală. A doua schimbare transformă elipsa într-un cerc de raza ρ. Raza ρ este măsura distanței în sensul particular menționat, față de centrul elipsei, care corespunde erorilor nule în satisfacerea ecuațiilor (2). Pentru un nivel de semnificație $(1-a)$ precizat, ecuația (11) este o ecuație în ρ, ușor de rezolvat. Între valorile ρ și nivelul de încredere a există o corespondență biunivocă. Pentru nivelul uzual $a=0,95$ rezultă $\rho=2,45$ număr la care vor apare dese referiri în continuare.

Cu parametrul k_{ij} stabilit în urma minimizării funcției (5) se poate calcula cîte o distanță normalizată ρ pentru fiecare punct experimental, urmînd metoda celor două schimbări de variabilă. Un punct pentru care ρ este sub valoarea critică 2,45 este socotit normal distanțat față de model; un punct cu un ρ peste 2,45 este, dimpotrivă, în contradicție semnificativă cu modelul matematic al echilibrului. Dacă această a doua situație este o excepție și nu o regulă atunci modelul poate fi considerat adecvat și punctele eronate pot fi eliminate. Pentru situații mai puțin clare o medie calculată cu formula:

$$\bar{\rho} = \sqrt{\sum_{j=1}^{n} \rho_j^2 / n} \qquad (12)$$

poate evalua calitatea modelului în ansamblu. Valoarea de discriminare între un model inadecvat şi unul adecvat este aceeaşi: 2,45. Acelaşi criteriu cantitativ ρ poate fi utilizat în compararea calitativă a două sau mai multe ecuaţii de stare. Desigur, o ecuaţie de stare cu un ρ global mai redus este de preferat uneia cu un ρ global mai mare. Prin intermediul valorilor ρ individuale asociate punctelor experimentale se pot distinge zonele de modelare corespunzătoare de acelea unde o ecuaţie de stare încetează de a mai fi reprezentativă. Se pot elimina în unele cazuri puncte grav afectate de erori. În toate cazurile sînt necesare dispersiile măsurătorilor variabilelor *P, T, x, y*. Acestea trebuie menţinute în cazul comparării ecuaţiilor de stare.

Toate aceste posibilităţi de analiză a ecuaţiilor de stare sînt ilustrate în continuare pe două seturi de date. Primul se referă la binarul metan - propan, al doilea la perechea bioxid de carbon - propan, în condiţiile arătate în tabelul 1 [2], respectiv în tabelul 2 [3]. În ambele cazuri dispersiile variabilelor au fost: 0,01 atm^2 pentru presiuni, 0,01 K^2 pentru temperaturi şi 0,0001 $(fr.mol)^2$ pentru concentraţii.

Tabelul 1

	P, ata	I, K	x, %mol	y, %mol	SRK	PR	Ecuaţii PT	SVW	G	PTV
1	6,80	213,15	10,00	92,00	1,509	1,305	1,376	1,552	1,097	1,237
2	13,60	213,15	19,80	95,50	1,309	1,195	1,306	1,338	1,376	1,116
3	20,40	213,15	29,00	96,60	1,121	1,012	1,133	1,150	1,225	0,926
4	27,20	213,15	38,20	97,00	1,169	1,057	1,159	1,200	1,139	0,984
5	34,00	213,15	46,90	97,20	0,888	0,756	0,813	0,919	0,555	0,729
6	40,80	213,15	55,20	97,20	0,730	0,617	0,666	0,751	0,540	0,621
7	47,60	213,15	63,80	97,00	1,150	1,076	1,221	1,166	1,531	0,990
8	54,40	213,15	72,00	96,80	2,181	2,137	2,427	2,198	3,143	1,873
9	61,20	213,15	80,40	96,10	3,700	3,473	3,870	3,778	4,473	3,134
10	68,00	213,15	89,00	95,10	3,433	3,433	3,573	3,511	3,728	3,280
			ρ global		1,997	1,892	2,060	2,029	2,294	1,749

Tabelul 2

	P, ata	I, K	x, %mol	y, %mol	SRK	PR	Ecuaţii PT	SVW	G	PTV
1	6,82	277,55	2,47	20,56	0,354	0,551	0,351	0,342	1,938	0,330
2	10,22	277,55	8,84	46,76	0,906	0,934	0,847	0,904	2,150	0,836
3	13,63	277,55	16,02	60,36	1,102	1,020	0,995	1,116	2,090	1,000
4	17,04	277,55	24,02	68,64	1,101	0,938	0,939	1,128	1,843	0,945
5	20,45	277,55	33,16	74,31	0,882	0,666	0,671	0,920	1,630	0,652
6	23,86	277,55	43,61	78,76	0,812	0,724	0,698	0,838	1,770	0,635
7	27,26	277,55	55,32	83,09	1,123	1,186	1,145	1,121	2,147	1,106
8	30,67	277,55	67,14	86,88	0,762	0,686	0,675	0,783	1,617	0,666
9	34,08	277,55	79,56	91,02	0,271	0,557	0,486	0,264	3,828	0,487
10	37,49	277,55	94,01	97,02	0,775	0,851	0,705	0,896	11,570	0,682
			ρ global		0,856	0,835	0,784	0,880	4,215	0,768

Tabelul 3

	Metan - propan k_{ij}	Bioxid de carbon - propan k_{ij}
SRK	0,00373± 0,000025	0,12609± 0,000040
PR	0,01086± 0,000023	0,12176± 0,000036
PT	-0,00024± 0,000025	0,12542± 0,000037
SVW	0,00242± 0,000026	0,12698± 0,000040
G	0,01889± 0,000018	0,11903± 0,000024
PTV	0,00178± 0,000024	0,12385± 0,000037

Se menţionează faptul că pentru ambele sisteme binare ecuaţia de stare *PTV* este cea mai bună. Valoarea ρ global asociată este cea mai mică. Se poate stabili un "clasament" sui-generis prin intermediul criteriului ρ global. Desigur această ordine nu este generalizabilă, dar în raport cu datele experimentale se constituie într-un criteriu de alegere între ecuaţii.

O altă observaţie se referă la binarul metan-propan, punctele experimentale numerotate cu 9 şi 10. Nici una din ecuaţiile de stare nu modelează corect punctele respective: valorile ρ particulare depăşesc valoarea critică 2,45. Există alternativa ca punctele să fie afectate de erori, ceea ce îndeamnă la utilizarea altor date experimentale, din altă sursă. Oricum este o zonă în care utilizarea ecuaţiilor de stare în discuţie trebuie făcută cu prudenţă.

Referitor la valorile k_{ij} obţinute, prezentate în *tabelul 3*, se reţine intervalul de încredere, gama de valori echivalente statistic, pentru aceşti parametri, luînd în considerare fiecare ecuaţie de stare în parte.

Concluziile lucrării prezente se grupează în două planuri. În planul utilizării ecuaţiilor de stare supuse analizei se poate recomanda ecuaţia *PTV*.

În planul mai general al metodei de ierarhizare calitativă a ecuaţiilor de stare, lucrarea conţine elemente teoretice de strictă necesitate referitoare la stabilirea unui criteriu unic de apreciere a acestor ecuaţii şi, în unele cazuri, de eliminare a unor puncte experimentale dubioase.

Bibliografie

1. GEANA, D., Rev. Chim., (Bucureşti), 37, 1986, p.303
2. KOGAN, V.D., FRIDMAN, Y.M. şi KAFAROV, V.V., "Ravnovesie mejdu jidkostiu i parom", Izd.Nauka, Moskva, 1966, p.460
3. JU CHIN CHU, SHU LUNG WANG, LEWY, S.L. şi PAUL, R., "Vapor-Liquid Equilibrium Data", Eduards Publisher Co., Ann Arbor Michigan, 1956, p.139.
4. PANAITESCU, GH., Rev. Roumaine Chim. (sub tipar)
5. PATEL, N. şi TEJA, A.S., Chem. Eng. Sci., 37, 1982, p. 465
6. PENG, D.Y. şi ROBINSON, D.B., Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 1976, p.59.
7. SOAVE, G., Chem. Eng. Sci., 27, 1972, p. 1197.
8. SOAVE, G., Chem. Eng., Sci. 39, 1984, p. 357.
9. VALDERRAMA, J.O., J.Chem. Eng. Jpn., 23, 1990, p. 87.

Intrat în redacţie: 25 V 1990

MARIA ZAHARESCU
MĂLINA RĂILEANU
SUZANA MIHAIU
ADRIAN VASILESCU

Studii de gelifiere a solului de silice

C.Z. 661.184

The viscosity and polymerization degree variations during the gelation of a Silcol 30 type colloidal silica-sol were determined.
The behaviour peculiar to the silica sols gelation process was underlined, the viscosity values growing slowly during the process and suddenly (i.e. by order four of magnitude) at the gelation point.
The polymerization degree of the sol studied was not modified during the gelation, this proving its stability to a molecular level and also the fact that the process takes place due to the aggregation of the existing formations, aggregation rendered obvious due to the viscosity increase.

Gelifierea solurilor de silice coloidală interesează în mod deosebit, avînd în vedere faptul că una dintre cele mai importante utilizări ale acestora constă în conversia lor în geluri de silice utilizate ca suporţi de catalizatori.

Evidenţiind avantajele înglobării catalizatorilor într-o "matrice" de gel de silice, literatura de specialitate [1-9] prezintă condiţiile de utilizare a gelurilor de silice ca suporţi de catalizatori, atît în general, cît şi pentru cazul particular al catalizatorilor zeolitici.

Gelifierea solului de silice a fost amplu studiată de Iler [1]. Cercetări proprii, anterioare, au abordat cazul particular al procesului de gelifiere a silicei coloidale de tip Silcol 30, de provenienţă indigenă. Procesul de gelifiere a fost studiat urmărind efectul pH-ului, al temperaturii, al condiţiilor de agitare şi al adaosului de material cristalizat, asupra timpului de gelifiere [10].

Pentru fundamentarea ştiinţifică a rezultatelor obţinute anterior, în lucrarea de faţă s-a urmărit determinarea viscozităţii şi a gradului de polimerizare ale aceluiaşi sol de silice în timpul procesului de gelifiere [10].

Partea experimentală

Materii prime şi reactivi

Materia primă utilizată în cadrul studiului a fost solul de silice tip Silcol 30, cu următoarele caracteristici: *p*H=9,4; $\rho = 1,21$ g/cm^3; conţinut în SiO_2 - 31,35 %, determinat gravimetric; grad de polimerizare > 4 (predomină specia anionică diciclotetrasilicat).

Reactivii utilizaţi au fost: soluţie de HNO_3, 25%, soluţie de HCl, 0,05 N, soluţie de molibdat de amoniu, 10%.

Gelifierea solului de silice

Solul de silice de tip Silcol 30 a fost destabilizat prin adaos de HNO_3, sub agitare continuă, pînă la atingerea *p*H-ului dorit. În continuare probele au fost menţinute fără agitare la temperatura camerei.

Timpul de gelifiere al solului a fost definit ca timp, la care solul îşi pierde fluiditatea, respectiv nu se observă curgerea, cînd vasul în care este conţinut este înclinat [11].

Determinarea viscozităţii

Măsurătorile de viscozitate a solului de silice în timpul gelifierii, la *p*H = 4,5, au fost efectuate la diferite intervale de timp. Pentru valori ale viscozităţii mai mici de 10 cP s-a utilizat un viscozimetru tip Höppler, iar pentru valori mai mari ale viscozităţii s-a utilizat un viscozimetru tip Rheotest.

Determinarea gradului de polimerizare

Gradul de polimerizare al solului de silice supus gelifierii s-a determinat prin metoda colorimetrică propusă de Thilo, Wieker şi Stade [12], în momente diferite ale procesului de gelifiere. Metoda constă în urmărirea cineticii de complexare a anionilor silicici cu molibdat de amoniu (10%), în mediu de HCl 0,05 N. Colorimetrarea soluţiilor s-a efectuat cu un fotocolorimetru furnizat de firma Carl Zeiss Jena.

Prelucrarea datelor experimentale s-a efectuat pe baza unui program de calcul, prezentat într-o lucrare anterioară [13].

Dr. chim. MARIA ZAHARESCU, ing. MĂLINA RĂILEANU, chim. SUZANA MIHAIU şi ing. ADRIAN VASILESCU, Academia Română – Bucureşti, Institutul de Chimie Fizică

Rezultate şi discuţii

Rezultatele anterioare [10] privind influenţa *p*H-ului, a temperaturii, a condiţiilor de agitare şi a adaosului de material cristalizat, asupra modului în care decurge gelifierea, sînt sintetizate în figurile 1-6.

S-a constatat că:

-procesul de gelifiere decurge cu cea mai mare viteză la valori ale *p*H-ului de 5-6, pentru care timpul de gelifiere este minim (fig. 1-6),

-temperatura favorizează procesul de gelifiere, cu creşterea acesteia scăzînd timpul de gelifiere (fig. 3),

-agitarea solului duce la scăderea duratei de gelifiere în raport cu aceleaşi probe gelifiate fără agitare (fig. 5).

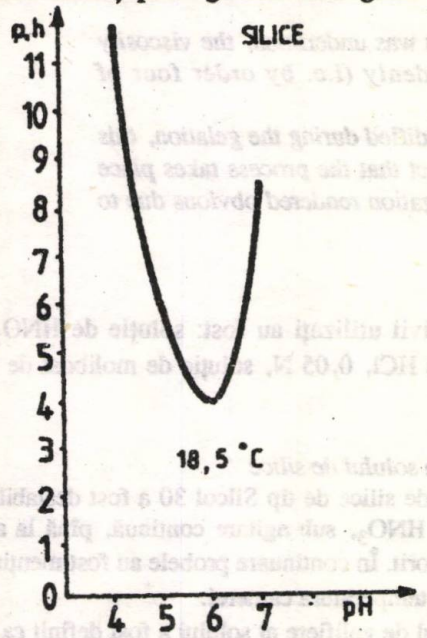


Fig.1. Gelifierea solului de silice, funcţie de *p*H

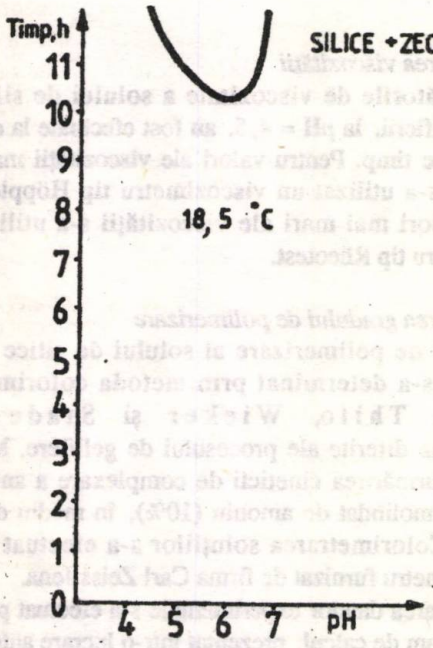


Fig.2. Gelifierea sistemului silice-zeolit funcţie de *p*H

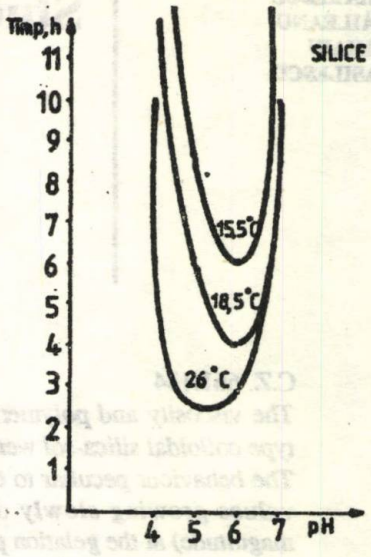


Fig.3. Gelifierea solului de silice, funcţie de temperatură

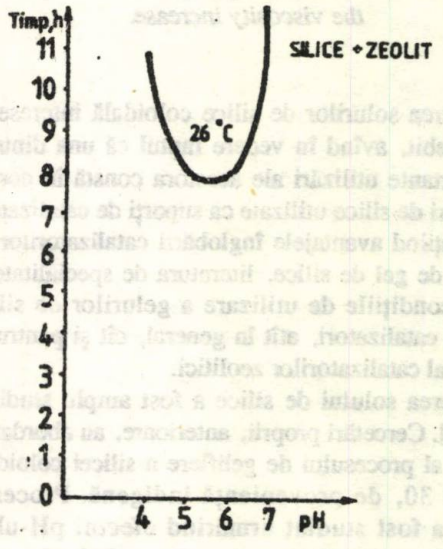


Fig.4. Gelifierea sistemului silice-zeolit funcţie de temperatură

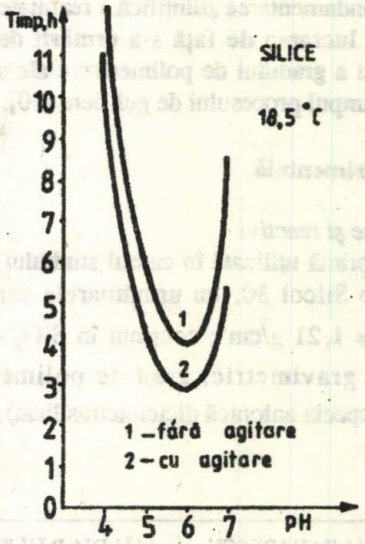


Fig.5. Gelifierea solului de silice, funcţie de agitare

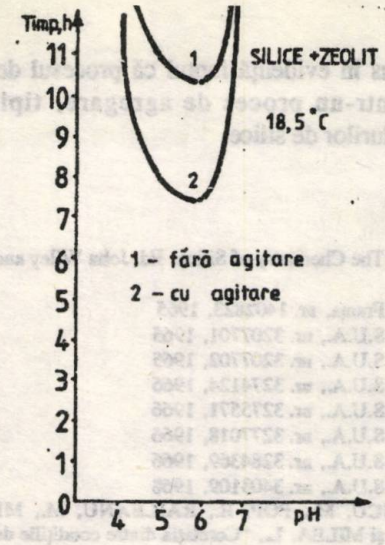


Fig.6. Gelifierea sistemului silice-zeolit funcţie de agitare

Rezultă că viteza agitării nu este atît de mare încît să rupă regiunile de microgel, care se formează în volumul solului. Ea asigură omogenizarea mediului prin răspîndirea uniformă a acestor regiuni în sol, creînd condiţii optime dezvoltării ulterior a regiunilor de microgel, pînă la solidificarea totală a mediului,

-procesul de gelifiere este încetinit prin introducerea în sistem a unui material cristalin (zeolit) (fig. 2,4,6, comparativ cu fig. 1,3,5).

Cu cît zeolitul este mai cristalin, cu atît viteza de gelifiere este mai mică şi cu cît acesta conţine o cantitate mai mare de fază amorfă, cu atît gelifierea are loc mai repede.

Pe baza rezultatelor prezentate, variaţia viscozităţii şi a gradului de polimerizare s-a determinat la *p*H = 4,5, la care gelifierea decurge într-un interval de timp convenabil pentru efectuarea măsurătorilor.

Variaţia viscozităţii

Rezultatele măsurătorilor de viscozitate, efectuate în timpul procesului de gelifiere a solului de silice la *p*H = 4,5, sînt prezentate în tabelul 1.

Se constată o creştere lentă, continuă, a viscozităţii în timpul procesului de gelifiere. Spre finalul procesului are loc o creştere accentuată a viscozităţii, cu circa patru ordine de mărime.

În timpul conversiei solului în gel, agregatele, care se formează şi cresc, conţin aceeaşi concentraţie de silice şi apă ca şi regiunile de sol înconjurătoare. Aceste agregate, respectiv "faze de gel", nu pot fi observate deoarece atît densitatea, cît şi indicele de refracţie, sînt identice cu ale solului înconjurător. De aceea, înainte ca solul să se solidifice nu se poate observa decît o uşoară creştere a viscozităţii şi o mică modificare a celorlalte proprietăţi. Această comportare este valabilă pînă la momentul corespunzător "punctului de gelifiere", cînd viscozitatea creşte rapid şi are loc solidificarea solului [1].

Variaţia gradului de polimerizare

Paralel cu măsurarea viscozităţii s-a determinat şi gradul de polimerizare a solului supus gelifierii, utilizînd metoda propusă de Thilo, Wieker şi Stade [12]. Metoda se bazează pe faptul că acidul silicic monomer reacţionează uşor printr-o reacţie de ordinul întîi cu acidul molibdenic, cu formarea de acid silicomolibdenic, după cum urmează:

$$7H_4SiO_4 + 12Mo_7O_{24}^{6-} + 72H^+ = 7H_4SiMo_{12}O_{40} + 36H_2O$$

La acizii polisilicici viteza reacţiei depinde de gradul de polimerizare, deoarece acesta influenţează viteza la care monomerul devine disponibil pentru reacţia cu ionul molibdenic.

Ecuaţia, care descrie formarea complexului galben de acid silico-molibdenic, este următoarea:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c$$

unde:

c este concentraţia de silice nereacţionată la momentul t;

t – timpul;

k – constanta vitezei de reacţie.

Rezultă deci că valorile constantelor de viteză dau indicaţii asupra speciilor anionice prezente în soluţie şi a timpului de înjumătăţire [13]. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Comparînd valorile obţinute cu cele oferite de literatura de specialitate [1, 12, 13] se constată că deja la o oră după iniţierea gelifierii, diciclo-tetrasilicatul (specie anionică majoritară în solul stabilizat) dispare, polisilicaţii sub formă de lanţuri lungi rezultate din

Tabelul 1

VARIAŢIA VISCOZITĂŢII SOLULUI DE SILICE ÎN TIMPUL PROCESULUI DE GELIFIERE, LA *p*H = 4,5

Timp, *h*	t_0	1	2	3	3,5	6,5
η, cP	3,84	6,01	8,47	13,68	14,63	172000

t_0 - imediat după iniţierea procesului de gelifiere; 1-6,5 - orele la care s-au efectuat măsurătorile după iniţierea procesului

Tabelul 2

CONSTANTELE DE VITEZĂ (K) ŞI TIMPII DE ÎNJUMĂTĂŢIRE ($T_{1/2}$) DETERMINATE ÎN TIMPUL PROCESULUI DE GELIFIERE A SOLULUI DE SILICE LA *p*H = 4,5

Proba	*i*	*1*	*2*	*3*	*4*
K, min^{-1}	0,270	0,047	0,050	0,053	0,046
$T_{1/2}$, min	2,41	15,80	12,50	12,70	14,90

i - solul stabilizat (înainte de iniţierea procesului de gelifiere); *1-4* - probele prelevate la o oră, două, trei, şi patru din solul de silice după iniţierea procesului

repetarea a "*n*" unităţi de [SiO_4^{4-}] fiind specia preponderentă.

Se confirmă astfel datele din literatură [1] conform cărora în condiţii de atracţie mică între particulele solului de silice se formează agregate în formă de lanţuri.

Destabilizarea cu HNO_3 a produs o modificare a sarcinii superficiale a particulelor, care a condus la agregarea speciilor anionice existente în sol, sub formă de lanţuri lungi de polisilicaţi, care au rămas aproape nemodificaţi pe parcursul procesului de gelifiere.

Corelînd rezultatele măsurătorilor de viscozitate cu cele obţinute din valorile gradului de polimerizare, rezultă că după iniţierea procesului, prin modificarea *p*H-e ului solului, gelifierea are loc prin agregarea formaţiunilor existente, agregare evidenţiată prin creşterea viscozităţii în timp ce solul rămîne stabil la nivel molecular.

Concluzii

1. S-a determinat variaţia viscozităţii şi a gradului de polimerizare în timpul procesului de gelifiere a solului de silice de tip Silcol 30.

2. S-a pus în evidenţă faptul că procesul de gelifiere are loc printr-un proces de agregare, tipic pentru gelifierea solurilor de silice.

Bibliografie

1. ILER, R.K., The Chemistry of Silica, Ed. John Wiley and Sons., 19, 1975
2. x x x Brevet Franţa, nr. 1402823, 1965
3. x x x Brevet S.U.A., nr. 3207701, 1965
4. x x x Brevet S.U.A., nr. 3207702, 1965
5. x x x Brevet S.U.A., nr. 3274124, 1966
6. x x x Brevet S.U.A., nr. 3275571, 1966
7. x x x Brevet S.U.A., nr. 3277018, 1966
8. x x x Brevet S.U.A., nr. 3284369, 1966
9. x x x Brevet S.U.A., nr. 3403109, 1968
10. ZAHARESCU, M., POP, E., RĂILEANU, M., MIHAIU, S., GANEA, R. şi MILEA, L., "Corelaţia dintre condiţiile de gelifiere şi textura sistemului silice-zeolit", Al II-lea Simpozion tehnico-ştiinţific "Zeoliţii în tehnologia modernă", Iaşi, 30-31 oct., 1987
11. SAKKA, S. şi KAMIYA, K., J. of Non Cryst Solids, 48, 1982, p.31
12. THILO, E., WIEKER, W. şi STADE, H., Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chem., 340, 1965, p. 261
13. ZAHARESCU, M., RĂILEANU, M., MIHAIU, S., STAN, M. şi CONSTANTINESCU, L. "Determinarea gradului de polimerizare al anionilor polisilici" - în curs de publicare

Intrat în redacţie: 18 IX 1990

OCTAVIAN FLOAREA
ROMULUS DIMA

Valorificarea minereurilor de sulf

III. Intensificarea arderii concentratelor prin reacţia omogenă vapori de sulf - aer secundar

C.Z: 549.661.211

The secondary air utilization to intensify sulphur concentrates combustion has represented the goal of the experimental study the present article has dealt with. The secondary air acts both to increase the efficiency, as a result of the supplementary combustion of the volatilized sulphur, and to stabilize the hydrodynamic and thermal layers. Air pulsation results in an increase in the firing efficiency with approx. 10%. The results prove the possibility of determining optimum conditions of interdependence between the primary and secondary air flows, the solid flow, oscillation amplitude, turbulence and air jet penetration power.

Aspecte privind arderea sulfului volatilizat

Volatizarea sulfului, care însoţeşte arderea concentratelor de sulf cu efectul reducerii randamentului, pusă în evidenţă în lucrarea anterioară [1], a orientat cercetările spre căutarea unor soluţii, care, chiar dacă nu previn sau diminuează fenomenul, să facă posibilă şi arderea vaporilor formaţi. În urma unor cercetări prealabile s-a optat pentru utilizarea aerului secundar, introdus în coloană nepulsat sau pulsat.

Este cunoscută influenţa oscilaţiilor (pulsaţii sau vibraţii), de regulă pozitivă, asupra unor operaţii unitare [2-7]. Viteza, cu care decurg diferite operaţii termice sau de transfer de masă ce presupun contractarea unor particule solide sau fluide cu un mediu continuu oscilat, constituie un aspect major pentru realizarea unor echipamente care să ducă la efecte pozitive maxime.

În ceea ce priveşte arderea, ca ansamblu de procese, simultane sau succesive, de transfer de căldură şi masă, însoţite de reacţii chimice [8,9], obiectivul amintit vizează şi asigurarea unor concentraţii optime de reactanţi. Dacă omogenizarea amestecului carburant, în cazul combustibililor gazoşi, se poate realiza prin adoptarea unor geometrii corespunzătoare a arzătoarelor, accesul reactanţilor la frontul de reacţie ridică probleme specifice în cazul combustibililor solizi şi lichizi.

În procesele de ardere în prezenţa oscilaţiilor, studiate îndeosebi în ultimii 20 de ani, cu referire specială la cele realizate în cîmp sonic sau ultrasonic, oscilaţiile îşi manifestă acţiunea prin modificarea cîmpului de temperatură al flăcării (în sensul creşterii temperaturii acesteia) şi influenţarea gradului de combustie; în privinţa ultimului aspect se constată o creştere sensibilă a concentraţiei CO_2, comparativ cu CO ceea ce dovedeşte o ardere mai completă a combustibilului, ca efect al penetrării mai bune a oxigenului în axa flăcării [10]. Vibraţiile, sonore sau de altă natură, pot determina creşterea turbulenţei, cît şi modificarea mecanismului de desfăşurare a reacţiei chimice în care un rol aparte îl pot avea radicalii apăruţi în urma unei activări termice, prin radiaţii ionizante, absorbţie de lumină sau de energie acustică.

În lucrare s-a încercat intensificarea arderii concentratelor de sulf prin aplicarea oscilaţiilor mecanice asupra aerului secundar, care s-a dovedit că are influenţă pozitivă în cazul combustibililor solizi [11], prezentînd şi avantajul unei aparaturi mai simplu de realizat.

Instalaţia experimentală

A fost utilizată instalaţia pilot de laborator descrisă în [1], completată cu sistemul de alimentare cu aer secundar, alcătuit din ventilator şi o conductă perforată, de formă spirală, reglabilă ca poziţie, pe înălţimea coloanei de ardere, pentru insuflarea aerului în diferite puncte ale zonei de ardere.

Pentru producerea oscilaţiilor s-a utilizat un sistem mecanic, cu excentric, acţionînd asupra unei membrane elastice, ce modifică volumul unei camere, prin care se face alimentarea gazului în instalaţie.

Rezultatele obţinute

Sistemul de alimentare cu aer secundar a făcut posibilă utilizarea în instalaţie a unui debit maxim de $2,8 m^3/h$ ($728 m^3/m^2$-h), determinînd proporţii variate (controlabile) în raport cu aerul primar utilizat. Dată fiind influenţa aerului primar [1], a fost modificat raportul aer secundar / aer primar (φ), în domeniul 0,1 - 1,13.

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA şi conf. dr. ing. ROMULUS DIMA, Institutul Politehnic-Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

În general, randamentele de ardere obținute sînt mai ridicate față de varianta utilizării numai a aerului primar, depinzînd atît de raportul φ, cît și de debitul de concentrat, media valorilor fiind de peste 70%. Experiențele indică o eficiență mai mare a aerului secundar în cazul insuflării sale nu în zona de flacără, ci în partea superioară a acesteia. În acest din urmă caz efectul a fost pus în evidență prin apariția în coloană a două zone distincte de ardere: zona inferioară, în care flacăra conține și particule incandescente de concentrat și zona superioară de culoare violetă, formată pe dispozitivul de alimentare cu gaz, datorată exclusiv arderii sulfului vaporizat. Dificultatea menținerii unor debite riguros constante de solid, datorate topirii sulfului în sistemul de alimentare, a fost eliminată prin utilizarea unei mantale Forului de răcire a transportorului elicoidal; în aceste condiții, pentru un debit de material, practic constant (≅3 kg/h) cu un conținut de sulf de 40% s-a obținut corelarea randamentului de ardere funcție de raportul φ redată în *figura 1* (datele experimentale s-au obținut utilizînd numai reactorul de sticlă). Valoarea maximă de 88% a randamentului s-a obținut pentru o valoare a raportului φ=0,6; pentru un debit de aer primar egal și un debit de material foarte apropiat (2,9 kg/h), în absența aerului secundar randamentul a fost de numai 62%, ceea ce corespunde unei reduceri de circa 40%.

În cazul utilizării coloanei de ardere, completată cu cele două tronsoane metalice [1] pentru a face posibilă operarea la debite de aer mai mari în scopul uniformizării circulației materialului și a reducerii fluctuațiilor procesului, rezultatele sînt redate în *tabelul 1*, pentru un concentrat cu 68,6% sulf la un debit de aer secundar constant (2,5m^3/h).

Experimentările efectuate la diferite debite de aer secundar au demonstrat faptul că odată cu mărirea debitului de aer primar scade influența primului parametru amintit, concomitent cu realizarea unor randamente de ardere de peste 80% la valori mai reduse ale raportului aer secundar / aer primar.

Operarea la debite mari de aer primar întrucît impune

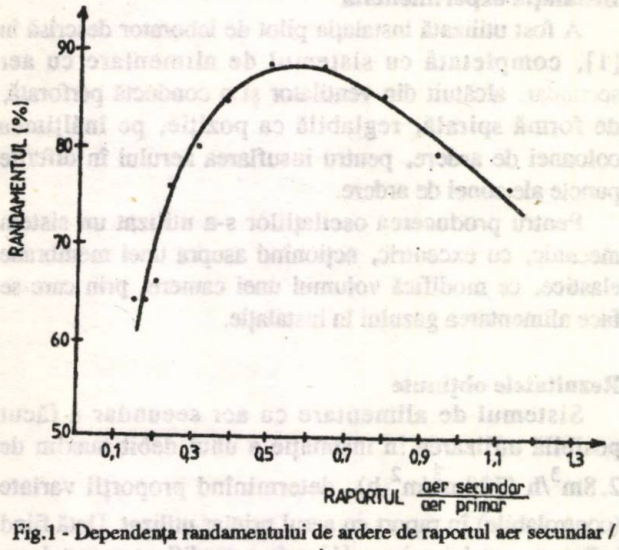


Fig.1 - Dependența randamentului de ardere de raportul aer secundar / aer primar

Tabelul 1
RANDAMENTUL DE ARDERE

Debitul de aer primar, m^3/h	12	14	16	18	20
Debitul de concentrat, kg/h	4,8	4,9	5,9	5,9	6,7
Raportul de exces, R_0	1,69	1,67	1,43	1,45	1,28
Randamentul, %	86,8	98,9	83,0	76,0	52,0

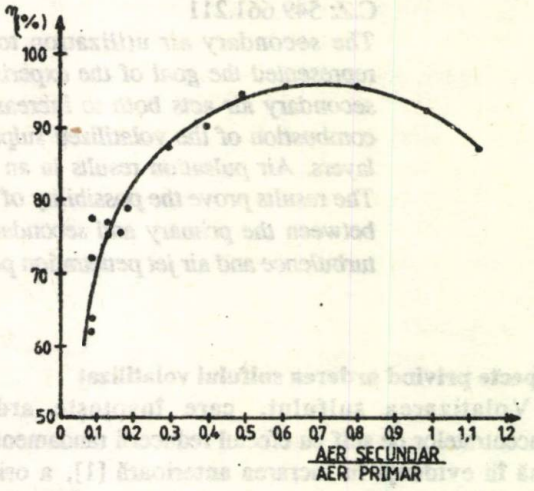


Fig.2 - Dependența randamentului de ardere de raportul aer secundar / aer primar în condiții pulsate.

creșterea lungimii coloanei de ardere limitate datorită arderii incomplete a sulfului vaporizat, a determinat căutarea unei soluții de intensificare a procesului prin utilizarea aerului secundar pulsat; determinările s-au efectuat pe instalația pilot, care conține numai reactorul de sticlă [1]. Datele experimentale pentru arderea în condiții oscilate la frecvența cea mai favorabilă (3,5-4 Hz) sînt prezentate în figura 2.

Curba este asemănătoare, ca alură, celei obținute în condiții nepulsate ale aerului secundar, dar randamentele sînt, în general, mai mari cu 10%. Ceea ce trebuie subliniat este că acest sistem permite realizarea unor randamente de ardere superioară valorii de 90% începînd de la o valoare a raportului φ =0,33 în comparație cu valoarea η=0,88 obținută pentru φ=0,8 în condiții nepulsate. Se constată, totodată, că domeniul în care se realizează randamente mai mari de 90% este mai larg, ceea ce asigură o mai mare stabilitate a procesului.

Creșterea de 10% a randamentului, înregistrată în condiții de ardere pulsată a sistemului eterogen particule - gaz, pare mică comparativ cu intensificarea mult mai mare obținută pentru arderea particulelor individuale. Aceasta s-ar explica prin aceea că în cazul unei singure particule arderea are loc preponderent pe suprafața acesteia, sau în spațiul său adiacent, astfel încît rolul hidrodinamic al oscilațiilor crește mult ca efect al turbulenței, pe care o creează în acest spațiu. În sistemul eterogen intensificarea se realizează prin arderea

vaporilor de sulf în fază omogenă, datorită, pe de o parte, turbulenţei jeturilor de aer secundar, mult mai intensă în cazul pulsării, iar pe de altă parte, puterii de pătrundere a acestora (cu concentraţie nulă în SO_2) în masa gazelor de ardere relativ bogate în SO_2.

Concluzii

1. Aerul secundar are un dublu efect asupra arderii: pe de o parte permite creşterea randamentului de ardere, ca urmare a combustiei suplimentare a sulfului volatilizat şi pe de altă parte stabilirea hidrodinamică şi termică a stratului.

2. Pulsarea aerului secundar duce la creşteri ale randamentului de circa 10%. Existenţa unui maxim al intensificării, prezentat în figura 2, indică posibilitatea stabilirii în condiţii optime a interdependenţei dintre debitele de aer primar, secundar, de material, amplitudinea oscilaţiei, turbulenţa şi puterea de pătrundere a jetului.

3. Folosirea aerului secundar pulsat printr-o tehnică relativ simplă poate fi indicată în diferite procese de combustie.

Bibliografie

1. FLOAREA, O. şi DIMA, R., Rev. Chim. Bucureşti, 43, nr.7, 1991, p.382
2. FLOAREA, O. şi JINESCU, G., Procedee intensive în operaţiile unitare de transfer, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1975
3. AL-TAWEEL, A.M., ISMAIL, M.I. şi EL-ABD, M.Z., Chem. Ing. Tech., 46, nr. 20, 1974, p.861
4. SEVERYANIN, V.S. şi KATSNELSON, V., Int. Chem. Eng., 12, nr 1, 1972, p.141,
5. CHENDLEE, P.K. şi FOGLER, H.H., Chem. Eng. Journ., 8, 1974, p.165
6. AL-TAWEEL şi A.M., Landau, J., Can, Journ. Chem. Eng., 54, 1976, p.532
7. PADAMANABHA, D. şi RAMACHANDRAN, A., Indian Journ. Technol., 8, 1970, p.243
8. WILLIAMS, F.A., Combustion Theory, London, Addison Wesley, Publish. Comp. Inc., 1965
9. SPALDING, D.E., Combustion and mass transfer, Pergamon Press, 1979
10. POPA, B. şi ISCRULESCU, V., Procese de ardere în cîmp sonor, Bucureşti, Ed. Academiei, 1973.
11. NAG, P.K. şi MUKHERJEE, S.G., Indian Journ. Techn., 14, nr.5, 1970, p.212

Intrat în redacţie: 7 I 1991

GHEORGHIŢA JINESCU
VASILE LAVRIC

Intercondiţionarea transfer de masă-bioproces în bioreactoare

II Transferul de masă în mediul biologic

C.Z: 549.661.211

This paper presents the main aspects concerning the mass transfer in the biological medium, underlining the way the liquid phase rheology influences the transfer mechanism and thus the partial coefficient also. The impact of the living cells presence upon the mass transfer by its own transfer machanism set up (directly on the interface to the cell) is presend both descriptively and mathematically.

Difuziunea în mediul biologic

Transferul de masă din şi către mediul biologic din imediata vecinătate a biocatalizatorului, termen utilizat, aici, în sens general, astfel încît să includă atît celulele cît şi enzimele imobilizate, poate avea o influenţă decisivă asupra performanţei sistemului biologic [1÷5]. În cazul în care transportul nutrienţilor către celule se face mai lent decît consumul acestora în procesul biologic, viteza de transformare a substratului în produs poate fi crescută prin mărirea vitezei de transfer a nutrienţilor. În cazul proceselor aerobe, este de dorit să se lucreze la concentraţii cît mai mari de celule, ceea ce implică o viteză mare de consum de oxigen, care duce la sărăcirea mediului, cu consecinţe defavorabile asupra supravieţuirii materialului biologic. Pentru ca procesul să nu fie afectat, trebuie ca limitarea impusă de viteza de transfer a oxigenului să fie îndepărtată prin găsirea acelor condiţii de transfer de impuls, care să permită creşterea acestei viteze. În procesele de fermentaţie, care au loc cu dezvoltarea unor formaţiuni multicelulare (micelii, flocoane, film), atît substratul, cît şi produşii metabolismului celular trebuie să difuzeze prin stratul de celule, de grosime variabilă, către microorganismele din interiorul structurilor celulare. Drept urmare, aceste microorganisme vor fi supuse, mai repede, unei penurii de substrat sau oxigen, ceea ce va duce la încetinirea sau, chiar, oprirea dezvoltării şi formării de produşi, datorită insuficienţei nutrienţilor. În acest caz, trebuie impuse, în

Tabelul 1
PRINCIPALELE CORELAŢII UTILIZATE PENTRU ESTIMAREA COEFICIENTULUI DE DIIFUZIUNE.

Tip Sistem	Ecuaţia de corelaţie	Observaţii
gaz	$D_{AB} = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{k}{\pi}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B}\right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P \cdot \left(\frac{d_A + d_B}{2}\right)^2}$	A difuzează printr-o soluţie nepolară binară de A şi B [1].
—	$D_{AB} \frac{1{,}084 \cdot 10^{-4} \cdot T^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}}{P r_{AB}^2 f(kT/\varepsilon_{AB})}$	Amestecuri binare nepolare; gaze nereactive. T. Chapman-Enskog [5]
gaz	$D_{AB} = 10^{-4} \cdot \left[1{,}084 - 0{,}249 \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}\right] \frac{T^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}}{P r_{AB}^2 f(kT/\varepsilon_{AB})}$	Amestecuri binare de gaze polare şi nepolare. $r_{AB} = \left(r_A \cdot r_B\right)^{1/2}$ $r_A = 1{,}18 \left(V_A\right)^{1/3}$ [2.3]
lichid	$D_{AB} \frac{117{,}3 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\phi' M_B\right)^{0.5} \cdot T}{\mu V_A^{0.6}}$	Soluţii diluate, neelectrolitice. Efectul viscozităţii-puternic: $\frac{D_{AB}}{D_{AB\,ref}} = \frac{\mu_{ref}}{\mu}$ [5]

Prof. dr. ing.GHEORGHIŢA JINESCU şi ing. VASILE LAVRIC,
Institutul Politehnic-Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

mediul biologic, acele condiţii de operare, care să favorizeze menţinerea unor dimensiuni maxime pentru aglomerările celulare.

Transferul de masă prin mecanism difuzional, în medii imobile macroscopic şi datorat existenţei unui gradient de concentraţie, este guvernat de legea lui Fick, valabilă pentru sisteme izoterme şi izobare avînd o diluţie mare. Factorul de proporţionalitate dintre fluxul de masă şi gradientul de concentraţie este coeficientul de difuzie, care, prin mărimea sa, este un indiciu asupra mobilităţii speciei transferate. Ţinînd seama că difuziunea este importantă în ambele faze, în cazul unui proces biologic, se prezintă, în tabelul 1, principalele corelaţii utilizate pentru estimarea coeficientului de difuziune.

Transferul de masă convectiv descrie situaţia, în care proprietatea se transportă în medii diferite, prin intermediul unei interferenţe de contact, în prezenţa mişcării fluidelor. Transferul de masă convectiv poate fi recunoscut în una din formele: convecţie forţată şi convecţie naturală (liberă). În convecţia forţată, mişcarea fluidului este imprimată de o forţă externă (pompă, ventilator), în timp ce, în convecţia naturală, forţa motoare a mişcării este forţa ascensională rezultată în urma unei diferenţe de densităţi, cauzată de gradienţi termici sau de concentraţie. În toate situaţiile în care amestecarea mediului biologic se face cu ajutorul unor dispozitive statice sau dinamice, transferul de masă are loc prin convecţie forţată. În interiorul agregatelor celulare, însă, transferul de masă are loc numai prin mecanism difuzional. Transferul de masă prin convecţie naturală este semnificativ în mediile biologice, în care există gradienţi termici mari, datorită unei amestecări reduse.

Influenţa caracterului nenewtonian al mediului biologic

Proprietăţile reologice ale mediului biologic influenţează semnificativ performanţa bioreactoarelor, modificarea caracteristicilor reologice afectînd gradul de amestecare, necesarul de putere la intrare, precum şi viteza transferului de masă. Există procese biologice, cum ar fi acelea în care se formează agregate celulare (fermentaţii cu producere de antibiotice, implicînd Streptomyces sau Penicillium), sau compuşi polimerici utilizaţi ca substrat sau rezultaţi ca metaboliţi (fermentarea polizaharidelor), care se desfăşoară în medii biologice nenewtoniene. Datorită ponderii forţelor vîscoase în ansamblul celor care determină curgerea fluidelor nenewtoniene, necesarul de putere cerut pentru asigurarea aceleiaşi valori pentru viteza de transfer de masă este mai mare decît în cazul fluidelor newtoniene. Pe măsură ce transformarea biologică progresează, parametrii reologici ai fluidului se pot schimba, antrenînd, cîteodată, modificarea naturii reologice a mediului.

Reologic, fluidele pot fi clasificate, în funcţie de dinamica temporală a parametrilor lor reologici, astfel (tabelul 2):

A) fluide avînd o comportare reologică independentă de momentul aplicării tensiunii de deformaţie;

B) fluide avînd o comportare reologică dependentă de momentul aplicării tensiunii de deformaţie.

Sintetic, comportarea reologică a fluidelor se poate

Tabelul 2

CLASIFICAREA REOLOGICĂ A MEDIILOR BIOLOGICE [1].

Tip		Denumire	Ecuaţia reologică constitutivă	Observaţii
A. Fluide independente de timp	Newtonian		$\tau_\theta = \eta \frac{dv_\theta}{dr}$	Saccharomyces griseus; pe măsură ce procesul avansează, h îşi modifică valoarea. Saccharomyces noursei - micelii
	Newtoniană	Bingham	$\tau_{r\theta} = \tau_0 + \eta \frac{dv_\theta}{dr}$	Aspergilus niger şi Penicillium crysogenus: culturi
		Pseudoplastic	$\tau_{r\theta} = k \left(-\frac{dv\theta}{dr}\right)^n$	Endomycorpses sp. şi C. helebori: culturi $h < 1$
		Dilatant	$\tau_{r\theta} = k \left(-\frac{dv_\theta}{dr}\right)^n$	Suspensii de zaharuri şi făină de porumb, amidon în apă $h > 1$
		Viscoelastic	$\tau_{ik}(t) = -\int_{-\infty}^{t} \left\{\frac{2\eta_0}{\theta} \exp\left[-\frac{t-t'}{x}\right]\right\} \frac{\partial \Delta_{ik}}{\partial t'} dt'$	<...> = funcţia de relaxare în modelul MAXWELL. Soluţii de polizaharide extracelulare, xantan, topituri de polimeri
B. Fluide dependente de timp	Tixotropic		Viscozitatea descreşte în timp	Structuri nedeformabile plastice (micelii sau polizaharide extracelulare).
	Reopectic		Viscozitatea creşte în timp	Fluidul se structurează pe măsură ce viteza de deformare creşte şi invers.

caracteriza prin viscozitate (reală sau aparentă), care poate fi influențată de [1]:

- forma, mărimea și masa particulelor solide suspendate;
- flexibilitatea și deformabilitatea particulelor;
- forțele de suprafață, la interfața solid-fluid;
- concentrația particulelor;
- prezența/producerea substanțelor extracelulare;
- structura suprafeței particulelor solide.

Majoritatea mediilor biologice sînt bine aproximate reologic de modelul Ostwald - de Waelle (legea puterii), existînd, însă și excepții (tabelul 2.).

Parametrii reologici ai modelului Ostwald - de Waelle pot fi determinați experimental cu ajutorul diferitelor tipuri de viscozimetre, cel mai utilizat fiind cel cu cilindri coaxiali [1]. Studiul reologic al mediului biologic conținînd micelii (Paecilomyces varioti, de exemplu) este dificil, datorită variabilității, în timpul fermentației, a caractristicilor sale, precum și a principiului de operare a viscozimetrelor[6], în plus, toate determinările de viscozimetrie se fac în absența fazei gazoase, datorită perturbărilor pe care prezența acesteia le induce în măsurătorile viscozimetrelor. În decursul unui proces biologic, concetrațiile biomasei și produșilor metabolici se modifică, ceea ce implică variații ale valorilor parametrilor k (indicele de consistență) și n (indicele reologic). S-a ajuns la concluzia că parametrii reologici depind de concentrația de biomasă, conform relațiilor:

$$n = \exp\left(-\frac{x}{12}\right) \qquad (1)$$

$$k = a\,x^{\alpha} \qquad (2)$$

validate experimental [6] (fig.1, pentru n și fig. 2 pentru k).

De asemenea, s-a evidențiat, experimental, dependența parametrilor a și α de temperatura mediului biologic, precum și de morfologia acestuia. Dacă microorganismele cresc sub formă granulară, α are valori în intervalul 6,2 + 8,7 (fig.2, curba 1), în timp ce, pentru dezvoltarea sub formă filamentoasă, α ia valori în intervalul 2,1 + 3,9 (fig.2, curba 2). În unele cazuri, performanța nesatisfăcătoare a unui bioreactor este urmarea caracterului reologic al mediului biologic. Viscozitatea aparentă, în cazul unui fluid modelat reologic de relația Ostwald - de Waelle, poate fi scrisă:

$$\eta_a = \frac{K}{\left(\frac{dv_\theta}{dr}\right)^{1-n}} \qquad (3)$$

Pentru un mediu pseudoplastic, conform relației (3), viscozitatea aparentă crește, pe măsură ce viteza de deformație scade, efect proporțional cu pseudoplasticitatea fluidului. Aceste variații ale viscozității aparente induc cîteva modificări importante în morfologia populației de bule, care străbate reactorul biologic. Astfel, pe măsură ce crește distanța față de distribuitorul de gaz, populația primară de bule își schimbă structura, fapt care determină scindarea în două sau trei grupuri distincte. Bulele medii sînt distruse, prin coalescență sau scindare, formîndu-se bule mici și mari. Către sfîrșitul parcursului prin mediul biologic, frecvența bulelor intermediare scade, pînă la dispariție. Acest proces este accelerat în mediile cu viscozitate mare. În sistemele pseudoplastice, coeficientul specific de transfer de masă este dependent de viscozitate, chiar și pentru valori mari ale acesteia, aspect neobservat experimental în cazul mediilor newtoniene (fig. 3, a și b) [7].

Acest efect este cauzat, probabil , de bulele mari de gaz, care au viteze ascensionale mari (pînă la 1 m/s), determinînd valori crescute pentru eforturile de deformație, și, în consecință, viscozități aparente mai mici decît valorile induse de mișcarea ascensională a bulelor mici. Această scădere a viscozității aparente justifică valorile mari ale coeficientului specific de transfer de masă [7].

Calculul necesarului de putere, în cazul bioreactoarelor, este dificil datorită dependenței viscozității aparente a mediului biologic de tensiunea de deformare (implicit , de viteza de rotație a agitatorului, în cazul utilizării agitării mecanice). Experimental, s-a observat că, pentru sistemele, care nu sînt aerate, puterea necesară amestecării masei de fluid este invers proporțională cu numărul Re' , în domeniul laminar, în timp ce în domeniul turbulent, este aproape independentă

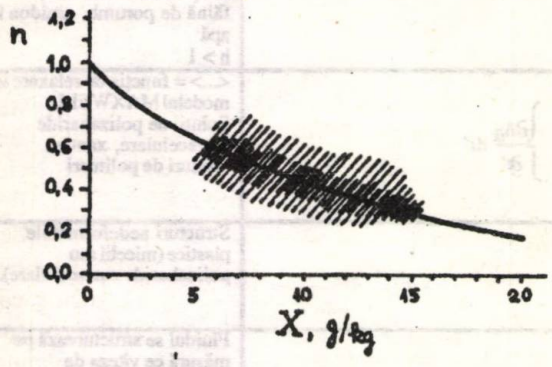


Fig. 1. Dependența indicelui reologic de concentrația biomasei în mediul biologic [6].

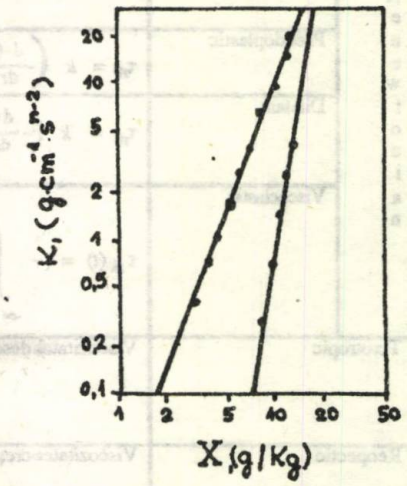


Fig. 2 Dependența indicelui de consistență de concentrația biomasei în mediul biologic[7].

de acesta (fig.4). De asemenea, s-a observat experimental că puterea necesară depinde şi de dimensiunile reactorului biologic, ceea ce a dus, pentru mediul biologic specific pentru Endomyces, la următorul tip de corelaţie:

$$P_0 = k_L\left(Re_i'\right)^a \left(\frac{D_i}{D_T}\right)^b \left[\frac{W}{D_T}\right]^c \qquad (4)$$

în care exponenţi i, *b* şi *c* depind de numărul *Re'*.

În cazul sistemelor cu aerare, puterea necesară pentru amestecarea mediului biologic depinde de debitul fazei gazoase introduse, precum şi de modul în care aceasta este dispersată în sisteme. Pentru numere *Re* mici, influenţa aerării este, relativ, neimportantă, ea crescînd, însă, pentru numere *Re* mari, în regimul turbulent (fig. 5, [5]. Coeficientul specific de transfer de masă, $k_L a_V$, este afectat, în cazul mediilor biologice nenewtoniene, de unii factori, care caracterizează reologia mediului, condiţiile de curgere şi geometria sistemului, dintre care pot fi citaţi:

- dimensiunile bulelor şi agregatelor celulare;
- puterea la intrare;
- densitatea şi viscozitatea fluidului;
- geometria reactorului biologic şi a agitatorului, dacă acesta din urmă este prezent.

Variabilitatea temporală a proprietăţilor reologice ale mediului determină modificarea valorii coeficientului specific de transfer de masă Astfel, ca rezultat al creşterii concentraţiei speciei Aspergillus niger, care manifestă tendinţa de a forma micelii, de la 0,02 la 2,5% valoarea

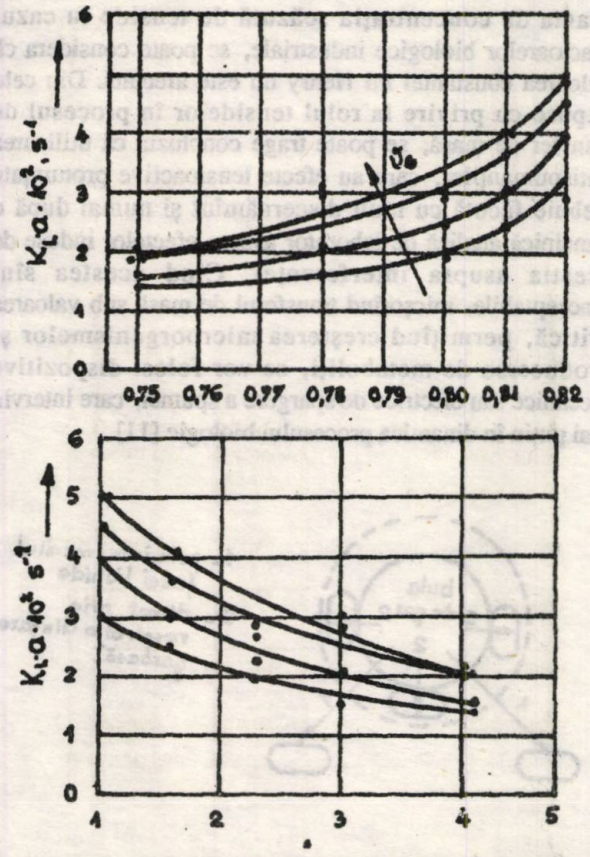


Fig. 3. Dependenţa coeficientului specific de transfer de masă de parametrii reologici ai modelului Ostwald - de Waelle [7].

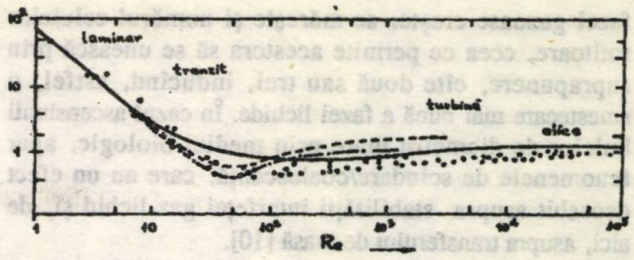


Fig. 4. Dependenţa criteriului puterii $\left(P_0 = \frac{P \cdot g_c}{N^3 \cdot D_a^5 \rho}\right)$ de numărul Reynolds modificat pentru fluide seudoplastice[9]. $\left(R_e = \frac{D_a^2 N \rho}{\mu_a}\right)$

coeficientului specific de transfer de masă a scăzut cu aproape 90%. Includerea, prin suspendare în mediul biologic, în care există micelii, a celulelor mai mici (bacterii sau drojdii), sau a particulelor inerte de dimensiuni comparabile cu ale celulelor, duce la îmbunătăţirea transferului de masă. Acest efect este urmare, probabil, a schimbării circulaţiei fluidului lîngă interfaţa gaz-lichid, ceea ce duce la scăderea rezistenţei la transferul de masă [5]. Există destul de puţine corelaţii consistente, în literatură, pentru estimarea coeficientului specific de transfer de masă. Acestea, fie împart domeniul în două (laminar şi turbulent) [8], fie sînt utilizabile pentru ambele domenii. Una dintre cele mai utilizate corelaţii [5] este:

$$\frac{k_L a_V}{N} = 0,113 \left(\frac{D_T^2 H_L}{WL\,(D_i - W)}\right)^{1,44} (N\theta)^{-1,09} \left(\frac{D_i}{D_T}\right)^{1,02} \qquad (5)$$

Influenţa tensidelor

Influenţa tensidelor asupra transferului de masă de la bula de gaz la mediul biologic este importantă, neluarea ei în considerare ducînd la dimensionarea incorectă a reactoarelor biologice [9]. Tensidele afectează, în mod deosebit, transferul de moment şi, prin acesta, dinamica fazelor gazoasă şi lichidă, atît în cazul mişcării bulelor singulare în masa de lichid sau lîngă perete, cît şi în cazul ansamblului de bule de diferite dimensiuni. Analizîndu-se mişcarea unei bule singulare lîngă perete [1], se observă că elementele de fluid din faţa bulei (poziţia A) primesc un impuls radial, care le determină mişcarea în poziţia *B*, către perete *(fig. 5)*.

Mişcarea axială a bulei perturbă stratul stagnant, ce o înconjoară, putînd duce chiar la ruperea acestuia. Elementele de fluid aflate în spatele bulei (poziţia *C*) sînt atrase către interiorul fazei lichide datorită depresiunii care se formează în urma bulei (poziţia *D*) [10]. Se consideră că viteza, cu care elementul de fluid oscilează radial, este proporţională cu viteza asccensională a bulei. În urma ascensiunii bulelor individuale prin mediul biologic, în acesta se formează celule rotitoare individuale, avînd dimensiunea de ordinul de mărime al diametrului reactorului biologic. Dacă fracţia de goluri a

fazei gazoase creşte, se măreşte şi numărul celulelor rotitoare, ceea ce permite acestora să se unească prin suprapunere, cîte două sau trei, inducînd, astfel, o amestecare mai bună a fazei lichide. În cazul ascensiunii bulelor de diametru mare prin mediul biologic, apar fenomenele de scindare/coalescenţă, care au un efect deosebit asupra stabilităţii interfeţei gaz-lichid şi, de aici, asupra transferului de masă [10].

În timpul desfăşurării procesului biologic, microorganismele produc tenside, care sînt eliberate în mediul biologic [9]. După atingerea unei concentraţii specifice, tensidele nu se mai regăsesc dizolvate în faza lichidă, ci se aglomerează sub formă de micelii, care se absorb la interfaţa gaz-lichid, cu partea lor hidrofobă orientată către faza gazoasă şi cu partea hidrofilă introdusă în faza lichidă. Aceste structuri influenţează semnificativ mişcarea ascensională a bulelor de gaz prin faza lichidă, fără a constitui, o rezistenţă la transferul de masă. În cazul bulelor de aer în mişcare ascensională printr-un lichid fără tenside, scala de turbulenţă a schimbului de energie este apropiată de diametrul bulelor($\lambda_0 \approx d_B$), fapt demonstrat experimental. În prezenţa tensidelor, faza lichidă se deplasează la interfaţa tenside-lichid, şi nu gaz-lichid [9], ceea ce duce la concluzia că fluctuaţiile fazei lichide, care influenţează ascensiunea, vor avea loc la o scală mult mai mică. Conform teoriei Kolmogorov, cea mai mică scală la care au loc fluctuaţiile, în cazul mişcării turbulente, este scala locală a turbulenţei [9].

$$\lambda_0 = (\upsilon^3 \rho/\varepsilon)^{1/4} \qquad (6)$$

În cazul apei agitate mecanic, scala locală de turbulenţă este $\lambda_0 \approx 0,02$mm, orice creştere a viscozităţii determinînd creşterea lui λ_0. Se poate presupune că, în cazul concentraţiilor care nu influenţează viscozitatea fazei lichide, mărimea miceliilor formate de tenside este cel puţin echivalentă cu aceea a microorganismelor însăşi. În cazul mircoorganismelor unicelulare (bacterii şi drojdii), scala de turbulenţă proprie este mult mai mică decît cea locală ($\lambda_0 \approx 0,001$mm). Din această cauză, scala locală de turbulenţă, λ_0, poate fi considerată drept scală a

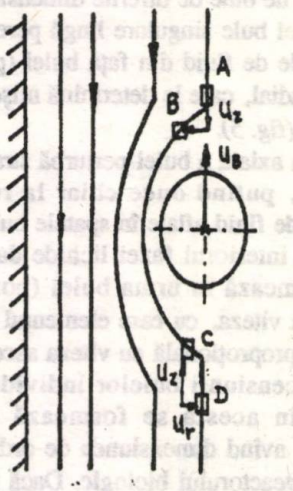


Fig. 5. Mişcarea unei bule singulare lîngă perete [10].

fluctuaţiilor, care afectează nemijlocit mişcarea ascensională a bulelor de gaz acoperite cu tenside. În aceste condiţii, se poate deduce, pentru fracţia medie de goluri într-un reactor biologic cu amestec mecanic, relaţia [9]:

$$\frac{\varepsilon_G}{1-\varepsilon_G} = \frac{1}{2\upsilon^{1/4}} \left(\frac{\left(\psi_{ef} f W'\right)^2}{g} \right)^{1/3} \left(\frac{\varepsilon}{g} \right)^{1/12} \frac{\rho}{\Delta\rho} \qquad (7)$$

Prezenţa tensidelor afectează puternic şi coeficientul specific de transfer de masă, datorită rigidizării interferenţei *(fig. 6)*. Majoritatea cercetătorilor sînt de acord că bulele mici, acoperite cu tenside, se comportă ca nişte sfere solide. Conform ipotezelor lui Landau [9], cu privire la caracterul turbulenţei în substratul limită laminar, fluctuaţiile străbat acest strat pînă la suprafaţa solidului, ele fiind hotărîtoare pentru viteza transferului difuzional de masă. După calcule, care sînt detaliate în lucrarea citată, se ajunge la relaţia de calcul a coeficientului de transfer de masă [9].

$$k_L = 0,267 \left(\frac{\varepsilon \upsilon}{Sc^3} \right)^{1/4} \qquad (8)$$

din care se observă dependenţa acestuia de energia specifică disipată, ε, şi, deci, de fluctuaţiile dependente de aceasta. Trebuie subliniat, însă, că absorbţia unui component din faza gazoasă în cea solidă nu depinde numai de valoarea coeficientului de transfer de masă, ci şi de concentraţia de saturaţie a componentului în faza lichidă, care este funcţie atît de presiunea parţială a gazului, care se transferă, cît şi de alţi factori. Ţinînd seama de concentraţia scăzută de tenside în cazul reactoarelor biologice industriale, se poate considera că valoarea constantei lui Henry nu este afectată. Din cele expuse cu privire la rolul tensidelor în procesul de transfer de masă, se poate trage concluzia că utilizarea antispumanţilor, care au efecte tensioactive pronunţate trebuie făcută cu mult discernămînt şi numai după o temeinică analiză de laborator asupra efectelor induse de aceştia asupra interferenţei. Cînd acestea sînt inacceptabile, micşorînd transferul de masă sub valoarea critică, permiţînd creşterea microorganismelor şi producerea de metaboliţi, se vor folosi dispozitive mecanice sau electrice de spargere a spumei, care intervin mai puţin în dinamica procesului biologic [11].

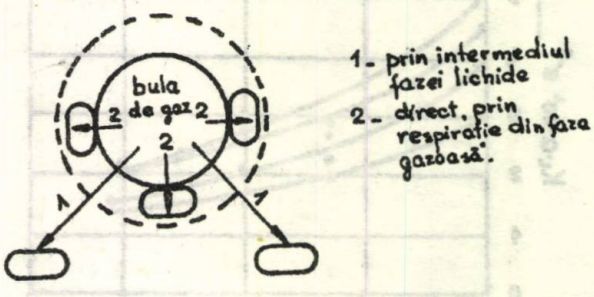


Fig. 6. Modelul fizic al transferului de masă direct de la bula de aer la celulă [12].

Transferul de masă de la bula de gaz la celula aflată la interfaţă

Prelucrarea datelor experimentale, privind transferul de masă de la faza gazoasă către celule, obţinute în urma unui experiment, în care creşterea celulelor era limitată de concentraţia de oxigen din mediul bilogic, datorită concentraţiei mari de biomasă şi a vitezei mari de respiraţie celulară, a pus în evidenţă că viteza de absorbţie, determinată prin metoda bilanţului de masă efectuat pentru faza gazoasă, are valori mai mari decît era de aşteptat, ţinînd seama de concentraţia aproape nulă a oxigenului dizolvat în mediul biologic, aşa cum înregistra sonda de oxigen. Valoarea rezultată pentru coeficientul specific de transfer de masă, era dublă faţă de valoarea calculată, utilizînd relaţiile criterial. Aceste fenomene au fost observate la cultivarea drojdiilor Candida utilis şi Candida lipolytica, precum şi a mucegaiului Aspergillus niger, dar pot fi întîlnite în orice proces biologic, în care oxigenul joacă rolul de substrat limitativ de viteză [12]. Este contrazis, astfel, modelul fizic adoptat pentru transferul de masă interfazic, care prevede înserierea etapelor elementare de difuziune şi convecţie. Ţinînd seama de creşterea vitezei de absorbţie a oxigenului, în condiţiile descrise anterior se poate concluziona că există şi o altă cale, prin care acesta ajunge la celule, transferul direct de la bula de gaz la celulă (fig. 7)

Una dintre posibilităţile de modelare şi, deci, de cuantificare a interacţiunii dintre celule şi mediul gazos o constituie teoria flotaţiei. Conceptul de bază al acestei teorii este descrierea comportării unei bule de gaz singulare în mişcare ascensională prin faza lichidă, în care există dispersată fază solidă. Absorbţia unei particule solide la o bulă de gaz are un caracter stocastic şi, deci, procesul poate fi descris printr-un model probabilist de absorbţie şi desorbţie a unei particule la şi de la suprafaţă. Cu ajutorul metodei microfotografice [12], s-a putut evidenţia că absorbţia are loc la partea superioară a bulei, de unde particula este antrenată datorită unei diferenţe de presiune dintre suprafaţa bulei şi fluidul, faţă de care bula se mişcă, cu o viteză specifică volumului ei. Viteza de absorbţie a unei particule solide este dată de probabilitatea de coliziune a unei bule cu aceasta, deci, practic, proporţională cu timpul de contact al bulei cu particulele, precum şi cu concentraţia de particule solide, care în cazul speciei Candida utilis poate ajunge pînă la 10% vol la 40g/l biomasă uscată. Viteza de desorbţie a particulei solide din faza gazoasă este, pe de altă parte, invers

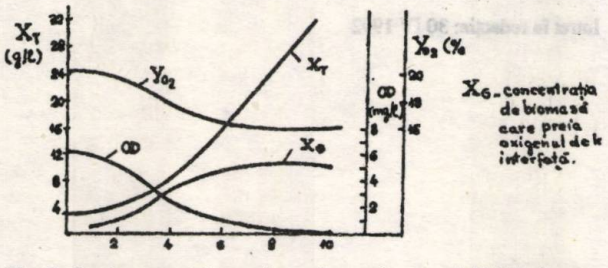


Fig. 7. Corelarea model-experiment în cazul procesului biologic cu transfer direct de oxigen de la bula de gaz la celulă

proporţională cu timpul de contact al bulei cu mediul biologic sau direct proporţională cu mărimea acesteia. Transferul direct de oxigen poate deveni predominant în cazul în care bulele de gaz sînt relativ mici, datorită factorilor fizico-chimici, în timp ce, în cazul bulelor mari posedînd o viteză ascensională suficientă, predominant este mecanismul mediat de faza lichidă de transfer de masă de la bula de gaz către celule.

Se poate cuantifica fracţiunea de elemente solide, care ajung la interfaţa gaz-lichid cu ajutorul coeficientului de repartizare:

$$K_F = \frac{X_G}{X_T} = 1 - e^{(k_2 X_T - 1k)\tau} \qquad (9)$$

În cazul unui reactor biologic prevăzut cu posibilitatea menţinerii unui debit de aer constant, timpul de contact dintre bule şi suspensie τ poate fi estimat de relaţia :

$$\tau = \frac{V_R \varepsilon_G}{D_{VG}} \qquad (10)$$

Relaţiile (9-10) presupun că transferul de masă prin mecanismul direct este predominant în condiţiile în care concentraţia de biomasă este mare, la fel şi fracţia de goluri, iar debitul fazei gazoase este suficient de mic.

Presupunînd faza lichidă perfect amestecată, viteza de creştere a biomasei este:

$$\frac{dX_T}{dt} = \mu_G K_F X_T + \mu_L (1 - K_F) X_T \qquad (11)$$

Bilanţul de masă al oxigenului, efectuat pentru faza gazoasă, este:

$$\varepsilon_G \frac{PM dy_e}{RT\, dt} = \frac{PMD_{VG}}{RTV_R}$$

$$\left(\frac{y_e}{1 - y_i} - \frac{y_\varepsilon}{1 - y_e}\right) + k_L a_V \left(\frac{P}{H} y_e - C_L\right)$$

$$- y_{x0} \mu_G X_T K_F \qquad (12)$$

Vitezele de creştere ale biomasei celulare în timpul predominantei consumului de oxigen din faza lichidă, μ_L şi în timpul predominantei consumului direct de oxigen, μ_G, se presupun a fi de tip Monod, dependente de concentraţiile de oxigen dizolvat şi, respectiv, la echilibru. Bilanţul de masă al oxigenului, scris pentru faza lichidă, duce la ecuaţia:

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L a_V \left(\frac{P}{H} y_e - C_L\right) - y_{x0} \mu_L X_T (1 - K_F) \qquad (13)$$

Se observă, analizînd ecuaţiile (11-13), că, în lipsa transferului direct de la bula de gaz către celule, modelul matematic reprezentat de aceste ecuaţii se reduce la cel clasic, anulînd termenii, care conţin K_F. După cum se observă din figura 8, modelul matematic, dedus prin aplicarea teoriei flotaţiei procesului biologic, care se desfăşoară la concentraţii mari ale biomasei şi la debite

mici de fază gazoasă, corelează cu suficientă precizie datele experimentale, pentru a fi un util instrument de lucru.

Concluzii

Transferul de masă în mediile biologice se referă, în special, la doi componenţi majori pentru orice proces biologic: substratul şi oxigenul. În cazul unui substrat lichid nemiscibil cu mediul biologic (format, îndeosebi din apă), pot să apară probleme deosebite la transferul de masă interfazic, suplimentar celor legate de transportul prin mediul biologic avînd caracteristici nenewtoniene. În ceea ce priveşte oxigenul, solubilitatea sa scăzută sporeşte complexitatea fenomenelor implicate în transportul său către celulă. De asemenea, datorită dimensiunilor, pe care celulele le au, comparativ cu bulele de aer, se pot produce, în diverse condiţii de funcţionare a bioreactorului, aglomerări celulare la interfaţa gaz-lichid, ceea ce duce la creşterea consumului de oxigen, prin preluarea sa direct din faza gazoasă de către celule.

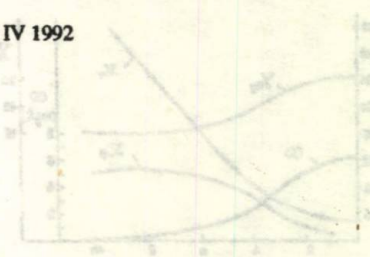
Notaţii

C_L concentraţia oxigenului dizolvat, kmol/m^3;
D_i diametrul agitatorului, m;
D_T diametrul reactorului, m;
D_{VG} debitul volumetric de fază gazoasă, m^3/s;
g acceleraţia gravitaţională, m/s^2;
H constanta lui Henry;
k indice de consistenţă;
k_1 constanta reacţiei de absorbţie, s$_{-1}$;
k_2 constanta reacţiei de desorbţie, m$_3$/kg s;
k_La_V coeficient specific de transfer de masă, s$_{-1}$;
M masa moleculară, kg/kmol;
n indice reologic;
N turaţia agitatorului, rad/s;
P concentraţia de produs, kg/m^3 (kmol/m^3);
puterea agitatorului, w
presiunea medie, Pa s;
R constanta universală a gazelor;
S concentraţia de substrat, kg/m^3 (kmol/m^3);
T temperatura, K;
v viteza, m/s;
V_R volumul de reacţie, m^3;
x concentraţia de biomasă, kg/m^3 (kmol/m^3);
X_G concentraţia de biomasă la interfaţă, kg/m^3 (kmol/m^3);
X_T concentraţia totală de biomasă, kg/m^3 (kmol/m^3);
y_o fracţia molară a oxigenului la ieşire;
y_i fracţia molară a oxigenului la intrare;
y_{x0} randamentul de conversie a oxigenului în biomasă;
w' viteza superficială a fazei gazoase, m/s;
ε energia specifică disipată, w/m^3;
ε_G fracţia de goluri a fazei gazoase;
η_{af} randamentul agitatorului;
ν viscozitatea cinematică, m^2/s;
μ_G viteza specifică de dezvoltare, bazată pe oxigenul din faza gazoasă, s$_{-1}$;
μ_L viteza specifică de dezvoltare, bazată pe oxigenul din faza lichidă, s$_{-1}$;
η viscozitatea, Pa s;
λ_0 scala turbulenţei, m;
ρ densitatea mediului, Kg/m^3;
τ durata mediului de staţionare a fazei gazoase s;
efort de deformare, N/m^2;

Bibliografie

1. MIHAIL R., MUNTEANU O. ŞI LAVRIC V., Ingineria Proceselor Biochimice, Litografie IPB, 1988.
2. BIRD R.B., STEWART W.E. şi LIGHFOOT E.N., Transport Phenomena, John Wiley sons, New York, 1960
3. FROMENT G.F. ŞI BISCHOFF K.B., Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley, New York, 1979.
4. HIGBIE R., Trans. Am. Instn. Chem. Engrs., 31 1935 p. 365.
5. KARGI F., ŞI MOO-YOUNG M., Transport Phenomena in Bioprocesses, in The Principles of Biotechnology: Engineering Considerations. Section I. Bioreactor Design, Operation and Control., Academic Press, New York, 1985.
6. LAINE J. ŞI KOUPPAMAKI R., Ind. Chem. Process Des. Dev., 18 1979. p. 501
7. BUCHOLZ H., BUCHOLZ R. NIEBESCHÜTZ H. şi SCHÜGERL K., European J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 6, 1978. p. 115.
8. LOUCAIDES R. ŞI McMANAMEY W.J., Chem, Eng. Sci., 28 1973 p. 2165.
9. KUDREWIZKI F. şi RABE P., Chem. Eng., 42, 1987. p. 1939.
10. DECKWER, W.D., Chem. Eng. Sci., 35 1980 p. 1341.
11. VIESTURS U.E., KRISSTAPSONS M.Z., LEVITANS E.S. Adv., Biochem. Engng., 21, 1981. p. 169.
12. SOBOTKA M., VOTRUBA J. şI PROCOP A., Acta Biotecnol., 1, 1981 p. 3

Intrat în redacţie: 30 IV 1992



ŞTEFAN UNGUREANU
SILVIA CURTEANU

Analiza de sensibilitate a sistemelor dinamice

I Aplicaţii şi perspective

C.Z: 541.124

This paper contains a review of sensitivity functions and their applications in chemistry and chemical engineering. The use of the sensitivity method to the mathematical model of a heat exchanger, an of a continous, perfect mixing, nonisothermal reactor is exemplified. In the end, several recent development and application directions of sensitivity analysis technics are pointed out.

Proiectarea şi conducerea optimală a proceselor tehnologice este condiţionată de cunoaşterea în profunzime a acestora, în care scop se recurge, ca la o etapă esenţială, la modelarea lor matematică şi simularea desfăşurării lor pe calculator.

Analiza de sensibilitate se ocupă, în general, cu studiul sensului şi gradului de dependenţă dintre variabilele dependente şi independente din modelele matematice, care descriu comportarea sistemelor.

Metodele teoriei analizei de sensibilitate a sistemelor se aplică la studiul celor mai diverse sisteme: biologice şi ecologice, economice, electrice, chimice şi chimico-inginereşti.

Funcţii de sensibilitate

Fie modelul matematic al unui sistem dinamic pur temporal sub forma ecuaţiei vectoriale de stare:

$$\frac{d\overline{x}}{d\tau} = \overline{f}\left(\overline{x}, \overline{p}, \tau\right) \qquad (1)$$

cu condiţia iniţială: $\overline{x}\left(\tau_0\right) = \overline{x}_0$

şi sistemul de relaţii pentru calculul mărimilor de ieşire:

$$\overline{y} = \overline{g}\left(\overline{x}, \overline{p}, \tau\right) \qquad (2)$$

în care:

$\overline{x}$ este vectorul de stare;

$\overline{y}$ - vectorul mărimilor de ieşire;

$\overline{p}$ - vectorul parametrilor;

τ - timpul;

$\overline{f}$ şi $\overline{g}$ -vectori de funcţii.

Dr. ing. ŞTEFAN UNGUREANU şi ing. SILVIA CURTEANU, Institutul Politehnic-Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.

Soluţia ecuaţiei (1) are forma: $\overline{x} = \overline{\varphi}\left(\overline{x}_0, \overline{p}, \tau\right)$

şi reprezintă traiectoria nominală a stării sistemului dinamic.

Se notează q vectorul format prin juxtapunerea componentelor vectorilor $\overline{x}_0$ şi $\overline{p}$.

Se vor folosi în continuare aceste notaţii pentru a defini diverse tipuri de funcţii de sensibilitate [1,2].

Analiza generală de sensibilitate (AGS) cuprinde două categorii:

- Analiza sensibilităţii elementare - ASE, sau directe;
- Analiza sensibilităţii derivate - ASD.

Se consideră, pentru început, $\overline{x}$ sau $\overline{y}$ variabile dependente, parametrii generali $\overline{q}$ variabile independente, iar spaţiul şi timpul variabile implicite.Fie $\overline{w}$ vectorul general al variabilelor dependente $\overline{x}$ sau $\overline{y}$.

Analiza sensibilităţii elementare are drept scop determinarea sensului şi gradului de dependenţă ale abaterilor traiectoriilor vectorului $\overline{w}$ (stare/ieşire) de variaţiile elementelor vectorului $\overline{q}$ şi stabilirea în acest mod a unei ierarhizări a elementelor vectorului $\overline{q}$ după influenţa pe care o au asupra elementelor vectorului $\overline{w}$.

Expresia cantitativă a acestui grad de influenţă este dată de matricea funcţiilor de sensibilitate elementară, $\overline{\overline{S}}_q^w$

$$\overline{\overline{S}}_q^w = \left[S_{q_j}^{w_i}\right] = \left[\frac{\partial w_i}{\partial q_j}\right] \qquad (3)$$

Se pot obţine diverse funcţii de sensibilitate elementară exprimînd sensibilitatea stării sau ieşirii în raport cu starea iniţială sau cu parametrii sistemului.

Odată calculate matricele funcţiilor de sensibilitate elementară, se pot calcula simplu abaterile $\Delta\overline{w}$ cauzate de modificările parametrilor generali $\Delta\overline{q}$:

$$\overline{\Delta w} = \overline{\overline{S}_q^w}\,\overline{\Delta q} \qquad (4)$$

Se obişnuieşte să se normalizeze coeficienţii de sensibilitate elementară în scopul ierarhizării parametrilor generali după influenţa pe care o au asupra stării sau ieşirii sistemului:

$$\overline{\overline{S}}_q^{*w} = \left[\frac{\partial \ln w_i}{\partial \ln q_j}\right] = \left[S_{q_j}^{w_i}\frac{q_j}{w_i}\right] \qquad (5)$$

unde $\overline{\overline{S}}_q^{*w}$ este numită sensibilitate elementară relativă.

În cadrul funcţiilor de sensibilitate elementară există tipuri particulare:

-sensibilitatea structurală, prin care se studiază posibilitatea ca modificări mici ale unor parametri ai sistemului să conducă la modificarea structurală a acestuia. Prin modificare structurală se înţelege schimbarea esenţială a tipului dinamic al unui sistem;

- sensibilitatea modelului sistemului la componentele, care lipsesc din model [3];

- sensibilitatea funcţiilor obiectiv (folosită în probleme de optimizare) în raport cu toate variabilele, îndeosebi cu cele de decizie [4, 5].

Sensibilităţile derivate se obţin considerînd un rearanjament al variabilelor dependente şi independente. În principiu, oricare dintre elementele vectorilor $\overline{w}$ şi $\overline{q}$ pot fi considerate fie variabile dependente, fie variabile independente, ceea ce duce la definirea formală a noi matrice ale funcţiilor de sensibilitate, avînd fiecare semnificaţii fizice distincte. Aceste matrice au elemente de forma:

$$S_{w_j}^{q_i} = \frac{\partial q_i}{\partial w_j} \qquad (6)$$

exprimînd sensibilitatea parametrului q_i ca variabilă dependentă, în raport cu mărimea de stare, sau de ieşire w_j ca variabilă independentă ("sensibilitate inversă");

sau:

$$S_{q_j}^{q_i} = \frac{\partial q_i}{\partial q_j} \; ; \; S_{w_j}^{w_i} = \frac{\partial w_i}{\partial w_j} \qquad (7)$$

Sensibilităţile derivate adaugă o dimensiune nouă la utilizarea analizei de sensibilitate [6, 7].

Un tip particular de sensibilitate derivată îl reprezintă sensibilitatea unor valori ale coordonatelor (timp τ^* şi poziţie z^*) critice ale stării sau ieşirii, în raport cu parametrii [4, 5]:

$$S_{q_j}^{\tau^*} = \frac{\partial \tau^*}{\partial q_j} \; ; \; S_{q_j}^{z^*} = \frac{\partial z^*}{\partial q_j} \qquad (8)$$

În sfîrşit, se mai definesc sensibilităţile de ordin mai înalt decît ordinul întîi, de exemplu sensibilităţile elementare de ordinul al doilea [8]:

$$S_{q_j q_k}^{w_i} = \frac{\partial^2 w_i}{\partial q_j \partial q_k} \qquad (9)$$

O generalizare a analizei de sensibilitate, ce consideră valorile nominale ale parametrilor sau abaterile acestora ca funcţii de spaţiu şi timp, duce la definirea densităţii de sensibilitate elementară, calculată ca derivată funcţională:

$$S_{\bar{y}}(z, \tau; z', \tau') = \frac{\delta x_i(z,\tau)}{\delta q_j(z', \tau')} \qquad (10)$$

Dacă sensibilităţile definite anterior prin derivate parţiale corespund unui sistem, ai cărui parametri sînt uniformi spaţial şi temporal, derivatele funcţionale iau în considerare variaţiile acestor parametri. Relaţia (10) exprimă variaţia stării ca funcţie de spaţiu, z şi timp τ, ca rezultat al variaţiei parametrilor în punctul z' şi la timpul τ', anterior lui τ.

În cadrul analizei de sensibilitate au fost dezvoltate tehnici de calcul pentru determinarea matricelor funcţiilor de sensibilitate, mai ales în cazurile relativ simple ale modelelor temporale şi mai puţin pentru modelele în coordonate spaţiu-timp [3, 9, 10].

Aplicaţii ale analizei de sensibilitate în chimie şi inginerie chimică

1. Cele mai cunoscute aplicaţii ale teoriei de sensibilitate sînt legate de problema estimării erorilor şi a propagării lor în cercetările experimentale [3].

Valorile parametrilor cinetici, constante ale vitezelor de reacţie, coeficienţi de transfer etc, obţinuţi prin măsurători cinetice, sînt inerent afectate de erorile ce însoţesc determinările de laborator. O estimare numai a acestor erori nu este suficientă, deoarece corelaţiile dintre mărimile măsurate şi valorile parametrilor de calculat pot fi deseori foarte complexe. În aceste cazuri, problema se rezolvă combinînd datele experimentale corespunzătoare cu un model matematic, care conţine parametri căutaţi. Aceşti parametri vor trebui să fie "potriviţi" la datele procesului.

Funcţiile de sensibilitate sînt deosebit de utile pentru a aprecia măsura în care parametrii sistemului determinaţi experimental, au valori demne de încredere.

2. Un model matematic al unui proces, realizat pe baza legilor fizice şi chimice generale, nu va exprima niciodată, cu absolută fidelitate, realitatea, fiind un compromis între precizie şi simplitate, în elaborarea lui neputîndu-se ţine seama de toate corelaţiile existente între mărimi. De aceea, o problemă importantă în modelarea matematică constă în a aprecia cît de complet este un model şi cît de importante sînt, în cazul utilizării lui, elementele care nu au fost luate în considerare. Îşi dovedesc astfel utilitatea funcţiile de sensibilitate ale stării sau ieşirii procesului în raport cu componentele, care lipsesc din model [3].

Într-un sens general, modelul originar simplificat conţine aceşti parametri, dar ei intervin cu valoarea nominală zero. Aceasta nu înseamnă că şi gradienţii lor sînt nuli. Aşadar se poate aplica analiza sensibilităţii elementare, care utilizează numai gradienţii respectivi, pentru a obţine funcţii de sensibilitate.

Procedura descrisă a fost aplicată în cazul unui model

extensiv, care descrie procesul pirolizei propanului [11].

3. În modelarea matematică, analiza de sensibilitate constituie un mijloc pentru determinarea preciziei necesare modelului şi a simplificării acestuia. Analiza de sensibilitate a modelului general, în raport cu toţi parametrii, permite detectarea subsistemelor, pentru care modelele luate în considerare sînt de precizie mai mare sau mai mică.

Priestley [12], studiind modelul matematic al unui reactor cu pat fix, a urmărit efectele variaţiilor parametrilor (cinetici, de transfer, de exploatare şi proiectare) asupra profilului axial al temperaturii. În urma analizei de sensibilitate a rezultat că parametrii în raport cu care temperatura prezintă sensibilitatea cea mai ridicată sînt parametrii cinetici împreună cu conductivitatea termică radială. În concluzie, se impune realizarea unor măsurări mai precise ale acestor parametri.

4. Analiza de sensibilitate, pe baza informaţiilor, pe care le furnizează, poate sugera alternative convenabile pentru proiectarea sistemelor inginereşti. Unele mărimi, în raport cu care procesul este foarte sensibil, vor fi calculate şi păstrate strict constante, iar altele, a căror influenţă este mai mică, pot fi alese dintr-o gamă mai largă de posibilităţi. De asemenea, valorile mărimilor, care influenţează puternic procesul tehnologic, vor putea fi astfel alese, încît efectele modificării lor asupra procesului să se compenseze reciproc.

Aplicînd, de exemplu, algoritmul ASE la modelul matematic al unui schimbător de căldură tip recipient cu manta [13], în care vectorul de stare este constituit dintr-un singur element - temperatura normată θ_1 a lichidului din recipient, iar vectorul parametrilor constructivi este format din coeficientul global de transfer de căldură K, aria suprafeţei de schimb de căldură A şi masa fluidului din recipient M, s-a obţinut matricea funcţiilor de sensibilitate normată ilustrată în graficul din figura 1.

Din analiza acestor grafice se obţin informaţii calitative şi cantitative asupra influenţelor modificărilor parametrilor A, K, M asupra temperaturii lichidului din recipient. Modificările ariei A şi ale coeficientului K au aceeaşi influenţă asupra temperaturii lichidului din recipient, ca semn şi valoare, în timp ce modificarea masei de lichid M influenţează temperatura lichidului din vas în sens invers faţă de modificările lui A şi K. Ca importanţă, sistemul schimbătorului de căldură este ceva

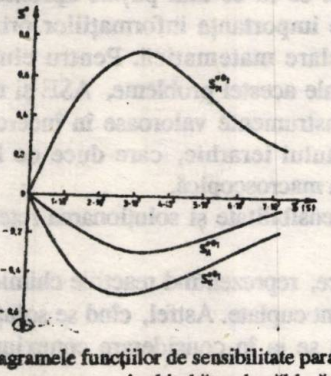


Fig 1. Diagramele funcţiilor de sensibilitate parametrică normată ale unui schimbător de căldură.

mai sensibil la schimbarea lui M, decît la schimbarea parametrilor A sau K. În sfîrşit, curba funcţiei de sensibilitate $\bar{\bar{S}}_A^{\theta}$ (sau $\bar{\bar{S}}_K^{\theta}$) prezintă un minim, iar curba $\bar{\bar{S}}_M^{\theta}$, un maxim, în acelaşi moment, ceea ce sugerează că influenţa unei măriri a masei M poate fi compensată prin mărirea lui A sau K.

Desigur, unele dintre aspectele calitative ale influenţelor modificărilor parametrilor A, K, M, prezentate, sînt cunoscute sau se intuiesc uşor, dar ASE dă, în plus, informaţii cantitative preţioase pentru un proiectant.

5. Conducerea eficientă a unui sistem industrial implică alegerea adecvată a mărimilor de comandă şi modificarea lor corespunzătoare. Prin alegerea adecvată înţelegem selectarea uneori a acelor comenzi, care influenţează în cea mai mare măsură desfăşurarea unui proces, adică a acelor mărimi în raport cu care sistemul manifestă cea mai pronunţată sensibilitate, pentru a obţine o reglare rapidă şi dură, iar alteori a comenzilor la care sistemul este mai puţin sensibil, pentru o reglare de finete.

Analiza sensibilităţii unui sistem industrial, în raport cu toate mărimile de comandă, permite ierarhizarea comenzilor după influenţa, pe care o au asupra sistemului şi, ca urmare, facilitează alegerea mărimilor de comandă şi ordinea, în care se pot utiliza.

În acelaşi timp, analiza de sensibilitate se constituie ca o cale pentru stabilirea preciziei necesare pentru sistemele de conducere ale unui obiectiv industrial.

Prin aplicarea algoritmului ASE la modelul unui reactor continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm, pentru producerea hexaminei [12], în care vectorul mărimilor de stare este constituit din concentraţiile speciilor chimice (c_A - amoniac, c_F - formaldehidă) şi temperatura masei de reacţie T, iar vectorul mărimilor de comandă, din debitele de alimentare cu reactanţi (q_A, q_F) şi debitul agentului de răcire q_r, s-au obţinut pentru sensibilităţile normate ale stării în raport cu comenzile, (graficele din figurile 2 şi 3).

Din analiza acestor grafice se observă următoarele:

- Mărimile de stare, c_A şi c_F în regim staţionar, sînt mult mai sensibile la modificarea debitelor de reactanţi, decît la cea a debitului agentului de răcire, pe cînd temperatura T este mai sensibilă la variaţia acestuia din

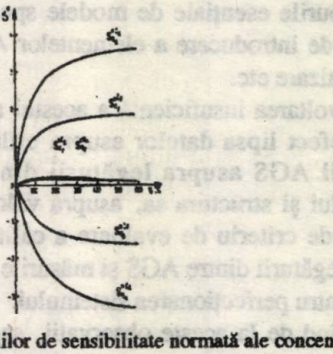


Fig 2. Diagramele funcţiilor de sensibilitate normată ale concentraţiilor c_A şi c_F în raport cu mărimile de comandă.

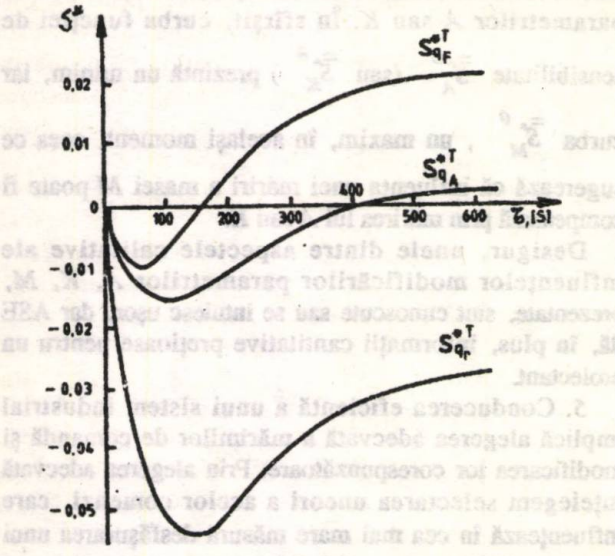


Fig 3. Diagramele funcţiilor de sensibilitate normată ale temperaturii masei de reacţie T, în raport cu mărimile de comandă.

urmă decît la variaţia debitelor q_A şi q_F.

- În valoare absolută, sensibilitatea temperaturii în raport cu comenzile este cu două ordine de mărime mai mică decît sensibilitatea concentraţiilor.

- Valorile absolute ale sensibilităţii concentraţiei, în raport cu debitele de alimentare cu reactanţi, cresc în timp, tinzînd continuu către valori constante ridicate în regim staţionar, în timp ce sensibilitatea temperaturii în raport cu mărimile de comandă prezintă un extrem în prima parte a procesului tranzitoriu.

6. În probleme de optimizare se recomandă să se recurgă la un compromis între optimalitate şi sensibilitate, adică valorile variabilelor de decizie să fie astfel alese încît funcţia obiectiv calculată să fie mai puţin sensibilă în raport cu parametrii, chiar dacă regimul de funcţionare nu ar fi cel optim, ci doar în apropierea acestuia [14, 15, 16, 17, 18, 19].

Aşadar, alegerea variabilelor de decizie şi determinarea valorilor lor optimale - politica optimală - trebuie făcută nu numai din condiţii de optimalitate, ci şi din condiţii de sensibilitate a sistemului.

Direcţii de dezvoltare în tehnica analizei generale de sensibilitate

Folosirea AGS, în studiul sistemelor chimice inginereşti este legată de existenţa unui aparat metodic şi matematic bine dezvoltat: ecuaţii de sensibilitate pentru toate tipurile esenţiale de modele specifice domeniului, metode de introducere a elementelor AGS în problemele de optimizare etc.

Dezvoltarea insuficientă a acestui aparat, pînă acum, are ca efect lipsa datelor asupra utilităţii economice a aplicării AGS asupra legăturii dintre sensibilitatea sistemului şi structura sa, asupra valorii sensibilităţii în calitate de criteriu de evaluare a calităţii unui sistem şi asupra legăturii dintre AGS şi măsurile tehnice, ce trebuie luate pentru perfecţionarea sistemului.

Plecînd de la aceste observaţii, se trec în revistă, în continuare, cîteva dintre noile direcţii de dezvoltare şi aplicare ale tehnicilor analizei de sensibilitate [20].

1. Alegerea parametrilor modelului unui sistem.

Uneori, în afara parametrilor $\overline{p}$, care intră "în mod natural" în ecuaţiile modelului, fiind mărimi caracteristice ale procesului sau utilajului, apar în expresia mărimilor de ieşire parametri suplimentari, $\overline{\beta}$, şi diferiţi de $\overline{p}$. De exemplu, se identifică un set de parametri $\beta_1, \beta_2, \ldots$, astfel încît un anumit subset al mărimilor de stare (concentraţii de specii chimice) să fie invariant în raport cu aceştia ($\partial c_i/\partial \beta_j = 0$).

Pentru a simplifica interpretarea fizică a rezultatelor şi a creşte utilitatea AGS în probleme, cum ar fi ceie de control optimal sau aplicaţii privind cercetările experimentale, este necesar elaborarea unor tehnici ale analizei de sensibilitate în raport cu mărimile caracteristice critice.

2. Tehnici de calcul în analiza de sensibilitate.

Dată fiind utilitatea analizei de sensibilitate în modelare, se aşteaptă ca perfecţionarea tehnicilor de calcul în analiza de sensibilitate să ia în considerare, în etapele viitoare, ca obiectiv, dezvoltarea de algoritmi optimi. Ar fi de dorit ca în această perfecţionare să se considere împreună ecuaţiile modelului şi ecuaţiile de sensibilitate. O aplicaţie se referă la utilizarea analizei de sensibilitate ca un ghid în soluţionarea numerică a ecuaţiilor de modelare. De exemplu, considerînd că, pentru o problemă de cercetare a regimului staţionar al unui sistem, se utilizează o tehnică bazată pe diferenţe finite, ar fi interesant să se cunoască gradul în care soluţia într-un punct este sensibilă la locaţiile din reţea în tot cuprinsul domeniului. Această chestiune ar putea fi rezolvată prin analizarea unui coeficient de tip nelocal, $\partial x_i(z_1)/\partial z_n$, unde z_1 şi z_n sînt puncte particulare în reţea. Calcularea acestor coeficienţi de sensibilitate nelocală în reţea în timpul soluţionării ecuaţiilor modelului, poate furniza un ghid pentru soluţionarea lor mai eficientă, în special în metodele cu reţele autoadaptive, în care punctele pot fi adăugate sau relocate.

3. Analiza de sensibilitate şi modelarea ierarhică.

Există sisteme a căror comportare este determinată de fenomene, ce se desfăşoară la scară atomică. A începe modelarea matematică de la acest nivel constituie o sarcină dificilă, care implică introducerea anumitor aproximări. Odată cu perfecţionarea tehnicilor de calcul vor fi necesare din ce în ce mai puţine aproximări şi, implicit, va creşte importanţa informaţiilor primare în procesul de modelare matematică. Pentru elucidarea aspectelor diverse ale acestei probleme, ASE şi mai ales ASD, reprezintă instrumente valoroase în încercarea de parcurgere a drumului ierarhic, care duce de la scara microscopică la cea macroscopică.

4. Analiza de sensibilitate şi soluţionarea reţelelor de ecuaţii.

Ecuaţiile cinetice, reprezentînd reacţiile chimice, care au loc în proces, sînt cuplate. Astfel, cînd se soluţionează sistemul de ecuaţii se ia în considerare conexiunile sau fluxul reacţiilor.

Cercetări recente au stabilit că se pot trage concluzii interesante studiind structura topologică sau de rețea a ecuațiilor diferențiale cuplate. Un progres considerabil s-a obținut în răspunsul la această problemă prin examinarea directă a structurii rețelei de ecuații diferențiale, chiar fără a le mai soluționa. Informațiile astfel obținute nu sînt complete, deoarece structura rețelei singură nu poate să descrie detaliat rolul unui parametru, de pildă, în desfășurarea procesului. Fără îndoială, ar prezenta un deosebit interes o analiză de sensibilitate a soluției sistemului de ecuații în raport cu structura rețelei de ecuații, nu numai cu anumiți parametri luați separat. În această direcție sînt necesare cercetări pentru punerea la punct a tehnicilor de abordare și utilizare.

5. Analiza de sensibilitate și "concentrarea" modelelor.

Există două moduri de abordare a problemelor de modelare.

În primul se pleacă de la o listă completă a proceselor fizice și chimice și se selectează un model minimal din acest set, care apoi se testează. În mod obișnuit un astfel de model va fi la început insuficient și va trebui ales, treptat, un model din ce în ce mai complicat din lista de fenomene considerată.

Cealaltă procedură constă în construirea unui model, care include toți factorii fizici posibili, model, care va da, probabil, rezultate precise. Un model de acest tip nu poate avea însă utilitate practică în proiectarea optimală și conducerea automată, datorită complexității sale de obicei exagerată. Ca urmare, această metodă de modelare trebuie să fie însoțită de o acțiune de "concentrare" a unora dintre variabile sau parametri, în conformitate cu modul și scopul în care se va utiliza modelul.

Dacă pînă acum această "concentrare" s-a făcut greoi, pe baza soluționării repetate a ecuațiilor modelelor, mereu modificate, analiza de sensibilitate poate fi însă o unealtă eficace în ghidarea eforturilor cerute de această acțiune. De exemplu, coeficienții de sensibilitate elementară indică imediat măsura, în care unii parametri acționează în același mod, sau care variabile dependente au sensibilități similare.

6. Analiza sensibilității globale.

Cunoașterea completă a unui sistem presupune studiul acestuia pe întreg domeniul de variație a parametrilor. Acest lucru se concretizează prin trasarea hărții globale în spațiul parametric, care reflectă comportarea soluției modelului pe acest domeniu.

Obținerea hărții globale este legată de dificultăți mari de calcul și reprezintă, deocamdată, o problemă deschisă. Se prevăd aplicații numeroase și extrem de interesante ale analizei globale de sensibilitate, atît în proiectarea și conducerea optimală a sistemelor, cît și în probleme de cercetare științifică.

7. Analiza sensibilității structurale.

În mod evident, sensibiliatea unui sistem complex depinde nu numai de tipul elementelor pe care le conține, ci și de poziția lor, de locul, în care acestea sînt plasate în sistem. Apare astfel o problemă specială de "sensibilitate structurală" și de aici, sarcina cercetării legăturii dintre sensibilitatea sistemului și structura sa, pentru a găsi răspunsul la cel puțin două probleme: a) cum este influențată sensibilitatea unui sistem complex de modificare a structurii sale, de exemplu, de conectarea sau deconectarea unui element; b) ce informații poate aduce AGS în domeniul sintezei sistemelor.

Concluzii

Lucrarea cuprinde o trecere în revistă a tipurilor de funcții de sensibilitate și a aplicațiilor sensibilității sistemelor chimice și chimico-inginerești.

Aplicarea și dezvoltarea analizei de sensibilitate, în cazul sistemelor chimice și chimico-inginerești, sînt preocupări foarte recente în cercetarea științifică.

Ținînd cont de valoroasele informații pe care le aduce analiza de sensibilitate în cercetarea unui sistem, există speranțe îndreptățite să se creadă că, această tehnică va intra curînd în arsenalul tuturor celor, care utilizează modelarea matematică, proiectarea și conducerea optimală a sistemelor.

Bibliografie

1. RABITZ H., KRAMER M. ŞI DACOL D. -, Ann. Rev. Phys. Chem., 34, 1983, p.419
2. FRANK P.M, - "Introduction to System Sensitivity Theory", Academic Press, New York, 1978.
3. RABITZ, H., - "Sensitivity Analysis of Combustion Systems", Com. Perss., 1986, p.47
4. BEUMEE, J., ENO L. ŞI RABITZ, H., - J. Comp. Phys., 57, 1985, p.318
5. SKUMANICH, M., ŞI RABITZ, H., - Comm. in J. Mol. Sci., 2, 1982, p.79
6. DEMIRALP, M., ŞI RABITZ, H., - J.Chem.Phys., 75, 1981, p.1810
7. LARTER, R., RABITZ, H., ŞI KOBAYASHI, M., - J. Chem. Phys., 79, 1983, p.692
8. UNGUREANU, S., - "Sensibilitatea sistemelor dinamice tehnice", Ed. Tehnică, București, 1988.
9. RABITZ, H., - "Local and Global Parametric Sensitivity of Reacting Flows", Physica D (Amsterdam), 20D(1), 1986, p.67
10. RABITZ, H., - "Sensitivity Methods for Model Analysis and Validation", Proceedings of the Summar Computer Simulation Conference, Vancouver, Canada, 1, 1983, p.630
11. EDELSON ,D. ,ŞI ALLARA, D.L., - Int. J. Chem. Kinet., 12, 1980, p.605
12 PRIESTLEY, A.J., ŞI AGNEW, J.B., - Int. Eng. Chem., Proc. Des. Dvlpm., 14, nr.2, 1975, p.171
13. UNGUREANU, ŞT., PETRILĂ, C. ,ŞI TUDOSE, R.Z., - Rev. Chim. (București), 36, nr.6, 1985, p.527
14. UNGUREANU, S., ŞI PETRILĂ ,C. ,- Rev. Chim. (București), 32, nr.11, 1981, p.1088
15. UNGUREANU, S.,, CURIEVICI, I., ŞI PETRILĂ, C. ,- Rev. Chim. (București), 33, nr.3, 1982, p.255
16. UNGUREANU, S., PETRILĂ, C. ,ŞI CURIEVICI ,I., - Mem. Sect. Științifice, Acad. Română, Seria IV, 5, nr.2, 1982, p.267
17. UNGUREANU, S.,ŞI PETRILĂ, C., - Rev. Chim. (București), 33, nr.12, 1982, p.1125
18. UNGUREANU, S., - Rev. Chim. (București), 35, nr.12, 1984, p.1097
19. UNGUREANU, S., şI PETRILĂ, C. ,- "Cibernetica aplicată", Ed. Acad., București, 1985, p. 223
20. UNGUREANU, S.,şi CURTEANU, S., - "Analiza de sensibilitate în chimie și inginerie chimică", al VI-lea Simpozion tehnico-științific, Piatra Neamț, 1988.

Intrat în redacție: 26 VIII 1991

LADISLAU KÉKEDY

Chimia analitică de proces

C.Z: 543.545

The general aspects of the process analytical chemistry are reviewed.

Sub presiunea unei competiţii internaţionale crescînde industria modernă trebuie să producă bunuri materiale de calitate superioară, la un preţ de cost scăzut şi în condiţiile păstrării echilibrului ecologic. S-a recunoscut faptul că modalitatea cea mai eficientă pentru realizarea acestor obiective nu constă în mărirea capacităţii de producţie sau introducerea de produse noi, ci în îmbunătăţirea proceselor de producţie existente şi de control [1,2]. Aceasta impune între altele cunoaşterea în orice moment a tuturor parametrilor procesului, care ar putea afecta calitatea produsului şi corelarea acestor informaţii cu performanţele procesului. Informaţiile necesare sînt furnizate de o ramură specială a chimiei analitice, de o subdisciplină, denumită chimie analitică de proces(CAP) [2]. Deşi CAP a fost de mai multă vreme un deziderat important al industriei, ea se bucură în zilele noastre de o atenţie crescîndă datorită unor progrese în tehnologie şi metodologie, precum şi datorită cerinţelor noi apărute în industria produselor chimice sau similare. Spre deosebire de analiza chimică tradiţională, care se execută în laboratoare bine utilate situate la o anumită distanţă de la linia de proces (off-line [2,3]), analiza chimică de proces se execută în linia de front a procesului, această modalitate fiind desemnată prin termenii - on-line, sau in-line, în flux. Aparatura utilizată este mai simplă, rudimentară, iar personalul poate fi mai puţin calificat. Informaţiile furnizate de CAP despre ceea ce se întîmplă în proces sînt mai rapide, mai eficiente decît cele date de tehnicile de laborator tradiţionale. În laboratoarele de analiză centralizate rezultatele se obţin după cîteva ore sau chiar zile după prelevarea probei, iar de obicei aceste rezultate nu sînt utilizate nemijlocit la reglarea procesului, ci la controlul calităţii produsului. Acest produs, în urma analizei trebuie eventual considerat ca deşeu sau reîntors în fabricaţie. În fond este un sistem de analiză post mortem. Dacă rezultatele analitice sînt critice pentru continuarea procesului, acesta din urmă trebuie astfel conceput încît să poată ţine cont de decalajul dintre luarea probei şi obţinerea rezultatelor, ceea ce duce la scăderea eficienţei producţiei. Sistemele CAP deplasează obiectivele controlului de calitate de la detecţie la prevenire.

CAP implică două etape importante: 1) măsurarea unor parametri ai procesului şi 2) transformarea rezultatelor măsurătorii în informaţie de proces. Această informaţie este apoi utilizată la confirmarea, respectiv corectarea parametrilor procesului de producţie. În general, sub genericul de analizor de proces [4-8] se înţelege un sistem cuprinzînd următoarele părţi esenţiale: 1) sistem de prelevare a probei, 2) instrumentul analitic de proces, care include o reţea de senzori potrivit aleşi şi o aparatură robustă de măsurare, montat on-line sau chiar in-line, şi 3) o interfaţă pentru transmiterea rezultatelor. Astfel analizoarele de proces fac parte, atît din punct de vedere fizic cît şi operaţional, din procesul de producţie. Spre deosebire de instrumentele de laborator complicate, multifuncţionale, flexibile şi sensibile, instrumentele analitice de proces sînt robuste, masive, rezistente la variaţii de temperatură şi umiditate. În schimb sînt mai puţin flexibile şi sensibile. Apariţia lor se datorează progreselor înregistrate de mai multe domenii ale ştiinţei şi tehnicii. În primul rînd se menţionează elaborarea de noi tipuri de senzori foarte sensibili la specii chimice sau biologice, pe bază de FET (tranzistori cu efect de cîmp). Tehnici moderne de obţinere au înlesnit elaborarea de senzori miniaturizaţi pentru măsurarea debitelor de lichid, presiune, densitate. Unele progrese în spectroscopia optică au înlesnit crearea şi utilizarea de spectroscoape rudimentare, în esenţă monocromatice, folosind surse spectroscopice noi, ca LED-uri de diferite lungimi de undă, diode-laser în infraroşu apropiat (în perspectivă şi în vizibil), lasere solide acordabile, monocromatori cu reţele holografice concave etc. Filtre acordabile pe cale acusto-optică sau interferometre Fabry-Pérot acordabile pe cale piezoelectrică sînt promisiuni pentru instrumente optice noi de selectare a lungimilor de undă. Aceste realizări au simplificat mult detectarea spectroscopică.

Prof. dr. chim. LADISLAU KÉKEDY, Universitatea "Babeş Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie Industrială.

Fibrele optice constituie o altă tehnologie, care este larg utilizată în CAP. Senzorii cu fibre optice intrinseci (implică interacţiunea directă a fibrei cu specia sau parametrul de determinat) sînt utilizaţi pentru urmărirea cîmpului electromagnetic, a presiunii, temperaturii sau a concentraţiei unor specii chimice. Senzorii cu fibre optice extrinseci (conduc doar lumina spre un spectroscop) sînt utilizaţi aproape în toate domeniile măsurătorilor spectroscopice, inclusiv absorbţia, fluorescenţa şi spectrometria Raman. Fibrele optice oferă perspective pentru proiectarea de instrumente optice simple, renunţînd la oglinzi şi lentile.

Un alt aspect, care a avut şi are influenţă asupra chimiei analitice de proces, este dezvoltarea şi integrarea chemometriei [9, 10] în funcţionarea sistemului analitic de control al procesului. După cum se ştie chemometria (termen introdus în 1972) este o disciplină a chimiei care foloseşte metode matematice, în special statistice pe bază de logică formală pentru: a) a proiecta şi a selecta procedee optime de măsurare şi b) de a obţine informaţie chimică maximă prin analiza şi interpretarea corectă a rezultatelor măsurătorilor. Disciplina este considerată ca o ramură esenţială a chimiei analitice. Deoarece fenomenele, care stau la baza proceselor de producţie, nu sînt totdeauna perfect cunoscute şi nu pot fi modelate uşor, metodele statistice, care stabilesc pe cale empirică corelaţii între parametrii procesului şi performanţă, devin esenţiale. Imposibilitatea de a se concepe modele corecte este determinată şi de caracterul multivariaţional (cu variabile multiple) al majorităţii proceselor. Cu toate acestea informaţia despre proces nu trebuie să fie atît de voluminoasă sau complicată încît să devină copleşitoare. Scopul analizoarelor de proces este de a controla unu pînă la trei parametri, care sînt esenţiali din punctul de vedere al procesului, şi nu efectuarea unor analize complete. Acest criteriu limitativ obligă la investigarea temeinică a procesului, echipamentul utilizat, şi avantajele reale ale sistemului de analiză, efectul pozitiv al unei strategii de control asupra eficienţei producţiei. Dar există şi alte căi. Recent cercetătorii de la Centrul de Chimie Analitică de Proces (Universitatea din Washington, Seattle) au elaborat o tehnică [1] denumită control de proces multivariaţional (Multivariate Statistical Process Control, MSPC) care, prin comasarea mai multor parametri într-un număr redus de variabile fără pierdere de informaţie, uşurează urmărirea acestora.

Prelevarea şi manipularea probei rămîne o problemă de o importanţă majoră. Senzorii in-line (implantaţi direct în fluxul de materie şi care nu necesită deci prelevarea unei probe izolate) se contaminează uşor şi se blochează. În plus, calibrarea lor este anevoioasă. S-au înregistrat progrese mari în elaborarea de sisteme automate, care pregătesc proba şi care o prezintă senzorului, intermitent cu soluţia de etalonare, dar mai este de făcut mult şi în acest domeniu. Practicanţii CAP remarcă permanent că sistemul de prelevare a probei consumă 90-85% din preocupările de a aduce un analizor de proces în stare de funcţionare. Trebuie inventate procedee noi, care reduc pericolul de blocare a senzorilor, sau care asigură curăţirea şi calibrarea lor in situ. FIA (Flow Injection Analysis) ar fi o alternativă de a integra operaţiile de filtrare, diluare, calibrare şi determinare într-un singur instrument, care prezintă şi avantajul de a elimina contactul continuu al senzorului cu proba eventual corosivă.

Aplicarea cu succes a strategiei CAP cere înainte de toate un efort conjugat al unui colectiv de specialişti din diferite domenii [8, 10] compus din: a) inginerul chimist conducător de proces, care trebuie să cunoască cel mai bine informaţiile despre proces şi implicaţiile acestora asupra randamentului procesului, fiind responsabilul principal pentru utilizarea corectă a informaţiilor adunate în privinţa calităţii, economicităţii şi siguranţei procesului; b) chimistul de proces, care cunoaşte cel mai bine reacţiile chimice, ce au loc în cursul procesului; c) chimistul analist, persoana care cunoaşte cel mai bine tehnica măsurătorilor şi răspunde de utilizarea corectă a analizoarelor de proces; el este conducătorul echipei; d) tehnicianul de instrumentaţie, care răspunde de întreţinerea şi de buna funcţionare a sistemelor de analiză, şi e) tehnicianul electronist, care efectuează depanarea sistemului de analiză.

CAP a fost utilizat cu succes în diferite domenii ale producţiei [1], în special în industria petrolului. Totuşi, aplicarea ei pe scară largă întîrzie din diferite motive, dintre care se menţionează: înţelegerea greşită a rolului analizoarelor şi a poziţiei lor în controlul proceselor, lipsă de pregătire tehnică, şi a mijloacelor de întreţinere eficientă. Mai trebuie învinsă o inerţie şi o oarecare repulsie justificată în introducerea acestui mod nou de a îmbunătăţi producţia, căci eventual ar implica modificarea procesului de producţie practicat cu succes pe perioade mai lungi. O cale mult mai raţională şi eficace este introducerea strategiilor CAP deja în laboratoarele de cercetare în faza de elaborare a procesului. În această fază lucrurile sînt mai flexibile, procedeele pot fi modificate mai uşor, nemai vorbind de faptul că, chiar în acest stadiu, este nevoie de cele mai multe informaţii despre proces. Numai fiind în posesia de date numeroase se poate trece la selectarea şi stabilirea semnificaţiei relative a fiecărui parametru, care urmează să fie determinat în cursul operaţiilor pe scară largă. O adaptare ulterioară a tehnicilor CAP la procese deja practicate necesită multe încercări, eventual întreruperea operaţiilor, ceea ce avea drept urmare unele întîrzieri, descreşterea eficienţei, şi potenţial, chiar şi producerea unor loturi de produse de calitate inferioară. Operatorii de proces au repulsie faţă de analizoare adaptate ulterior, căci sînt obişnuiţi cu schema veche de operaţii.

Cu toate avantajele evidente, trebuie să se examineze

foarte serios, dacă este justificată instalarea unui analizor de proces şi aplicarea principiilor CAP la controlul producţiei. În caz afirmativ trebuie stabilite cu multă competenţă speciile de urmărit, esenţiale pentru controlul producţiei. Este deosebit de important alegerea potrivită a instrumentaţiei. Trebuie avut în vedere că dacă nu este posibilă instalarea unui sistem adecvat necesităţilor, atunci este mai bine să se renunţe, decît să se accepte un compromis şi să se achiziţioneze un instrument mai puţin potrivit, mai ieftin. Se menţionează că, deşi preţul de cost poate fi ridicat, un sistem bine conceput cu o strategie de control corespunzătoare asigură o perioadă de amortizare scurtă.

Bibliografie

1. CALLIS, J.B., ILLMAN, D.L. ŞI KOWALSKI, B.R., Anal. Chem., 59, 1987, p.624A.
2. RIEBE, M.T. ŞI EUSTACHE, D.J., Anal. Chem., 62, 1990, p.65A.
3. KÉKEDY L., Rev. Chim. (Bucureşti), 40, 1989, p.333.
4. NICHOLS, G., "On-Line Process Analyzers", Wiley, New York, 1988.
5. CLEVETT, K.J., "Process Analyzer Technology", Wiley, New York, 1986.
6. HUSKINS, D.J., "Quality Measuring Instruments in On-Line Process Analysis", Halstead Press, New York, 1982.
7. MIX, P.E., "The Design and Application of Process Analyzer Systems", Wiley, New York, 1984.
8. JAKOBS, S.M. ŞI MEHTA S.M., Internat. Lab., 18, 1988, p.220.
9. MASSART, D.L., VANDEGINSTE, B.G.M. ŞI DEMING, S.N., "Chemometrics: a textbook", Elsevier, 1988.
10. KAISER, M.A., ŞI ULLMAN, A.H., Anal. Chem., 60, 1988, p.823A.
11. CORNISH, D.C., JEPSON, G. ŞI SMURTHWAITE, M.J., "Sampling Systems for Process Analyzers", Butterworth, Londra, 1981.

Intrat în redacţie: 7 VIII 1990

Brevete

AGENT DE DEGRESARE PENTRU INDUSTRIA PIELĂRIEI

Brevet RO nr. 101 787

În această invenţie se prezintă un agent de degresare.

Agentul de degresare este alcătuit din 30% agent tensioactiv (obţinut din acid linear alchilbenzensulfonic, de tipul acid dodecil benzen sulfonic şi soluţie proteică animală, cu pH ajustat la 6,5 - 7), 20% tetraclorură de carbon (solvent), 20% trietanolmina (stabilizator) şi 30% hidrolizat de colagen (cu greutatea moleculară sub 30 000). Toate aceste componente se omogenizează prin amestecare.

Agentul de degresare, obţinut conform invenţiei prezintă următorul avantaj: - îmbunătăţeşte substanţial procesul de tăbăcire şi finisare a pieilor din cadrul industriei pielăriei.

Cerere de brevet nr.: 134 811
Int. Cl. 5: C14 C 5/00
Solicitant: Universitatea, Timişoara
Titular: Întreprinderea de piele, Marochinărie şi Încălţăminte "13 Decembrie", Sibiu

MEDIU DE CULTURĂ PENTRU EVIDENŢIEREA BACTERIILOR COLIFORME

Brevet RO nr. 101 805

Această invenţie se referă la obţinerea unui mediu de cultură.

Astfel, se asociază aminoacizi şi proteine, cum ar fi: 2,120 p glutamat de sodiu; 0,040 p glutamat de calciu; 8 p triptona din cazeină sau 4 p extract din carne; 6 - 8 p peptona din cazeină; 0,10 p acid paraaminobenzoic şi 1p fosfat disodic la care se adaugă: 4-5 p clorură de sodiu; 10 - 15 p lactoză; 0,4 - 0,6 p dodecilsulfat de sodiu; 0,03 - 0,06 p albastru de bromtimol şi 1000 p apă distilată (părţile sînt exprimate în greutate).

Mediul de cultură realizat conform invenţiei, prezintă următorul avantaj: - permite evidenţierea bacteriilor coliforme.

Cerere de brevet nr.: 134 467
Int. Cl. 5: C 12 N 1/20
Solicitant; Titular: Institutul "Cantacuzino", Bucureşti

ION GĂNESCU
ION PAPA
LIVIU CHIRIGIU

Complecşi tiocianatocromici în analiza chimică
Noi metode de determinare a Cu(II) cu analogii sării lui Reinecke

C.Z: 543.7 : 545.8

New gravimetric and spectrophotometric methods are developed for determing copper as Cu[Imid]4 [Cr(NCS)4 (amine)2] 2, where the amine may be: aniline, morpholine, imidazole, benzimidazole, etc. The experimental data statistic processing prove that our methods are accurate enough and not affected by systematical errors.

Ionii de Cu (II) formează săruri greu solubile cu cianaţii, selenocianaţii, respectiv cu tiocianaţii metalelor alcaline. Formarea acestor săruri este posibilă în prezenţa unor amine organice monodentate, bidentate sau heterociclice.

R. Ripan şi colaboratorii [1,2] au izolat mai multe săruri complexe ale Cu(II) cu cianaţi de forma $[Cu(amină)_2]\ (NCO)_2$, unde amină= Py, picolină, dibenzilamină. Proprietăţile de complexare ale ionului $NCSe^-$ au fost studiate de G. Spacu şi R. Ripan [3] care au reuşit să obţină combinaţii greu solubile de forma: $[Cu(urotrop)_2\ (H_2O)_4]\ (NCSe)_2$ şi $[CuPy(NCSe]_2$. Aceste combinaţii greu solubile nu au găsit o aplicaţie analitică, din cauza instabilităţii ionului NCO^-, respectiv $NCSe^-$, atît în mediu acid cît şi în mediu alcalin. Dintre ionii NCO^-, $NCSe^-$ şi NCS^-, o stabilitate remarcabilă o are NCS^-, atît în mediu acid cît şi în mediu alcalin. Aşa se explică numărul mare de complecşi clasici cu grupări NCS^- descrişi în literatură.

Complexul $[CuPy_2\ (NCS)_2]$, descris de G. Spacu [4] a fost folosit ulterior pentru dozare gravimetrică [5] sau colorimetrică a acestui metal după o prealabilă dizolvare în $CHCl_3$ sau CCl_4 [6].

Alte metode clasice indică dozarea Cu(II) pe cale gravimetrică sub forma: $Cu[Hg(NCS)_4]$ [7] sau $Cu_2(NCS)_2$ prin precipitare în prezenţă de agent reducător, ca: hidroxilamina sau SO_2 [8] fie pe cale iodometrică [9], conform ecuaţiei:

$$2\,Cu^{2+} + 2I^- + NCS^- \rightarrow Cu_2(NCS)_2 + I_2$$

I. Gănescu şi colaboratorii au observat că ionii de Cu(II) hidrataţi nu precipită cu sarea Reinecke şi nici cu analogii Reinecke; dacă ionii de Cu(II) se complexează cu amine monodentate sau bidentate, se formează săruri greu solubile de forma:
$[Cu\ (amină)_4]\ [Cr(NCS)_4\ (NH_3)_2]_2$, respectiv $[Cu(amină)_4]\ [Cr(NCS)_4\ (amină)_2]_2$ unde amina = anilină, morfolină, toluidină, benzilamină, imidazol şi derivaţii acestuia etc. [10-13]. Aceste combinaţii se obţin în stare pură, sînt unitare şi au proprietăţi fizice foarte avantajoase din punct de vedere analitic: se depun repede, se filtrează uşor, iar excesul de reactiv se îndepărtează uşor prin spălare cu apă sau soluţii hidroalcoolice (1:5). Studiul termogravimetric al acestor combinaţii arată o stabilitate remarcabilă pînă la 150-200°C, fapt ce a permis determinarea cuprului pe cale gravimetrică. La temperaturi peste 200°C, combinaţiile se descompun fără formarea vreunui produs de piroliză stabil în afară de amestecul de Cr_2O_3 + CuO în raport stoichiometric, în jurul temperaturii de 700°C.

Studiul reacţiei dintre ionul de Cu (II) cu imidazolul şi derivaţii săi arată că se formează complecşi solubili de culoare albastră (ca şi cu piridina) de forma $[Cu(Imidazol)_4]^{2+}$ excluzînd pe această cale utilizarea piridinei din cauza mirosului neplăcut. Acest ion complex precipită cantitativ cu sarea Reinecke ca şi analogii acestuia de forma următoare: $[Cu(imidazol)_4][Cr(NCS)_4](NH_3)_2]_2$ şi respectiv $[Cu(imidazol)_4]\ [Cr(NCS)_4\ (imidazol)_2]_2$.

Aceste combinaţii se dizolvă uşor în solvenţi organici ca: acetona, D.M.F., tetrahidrofuran etc, rezultînd soluţii roşu-violet fapt ce a permis determinarea Cu(II) sub această formă şi pe cale spectrofotometrică.

Conţinutul constant şi relativ mare de NCS^- al combinaţiilor menţionate, graţie avantajului stoichiometriei reacţiei de titrare oxidimetrică, întrucît pentru un mol de NCS^- se consumă 6 echivalenţi gram de $KMnO_4$;

Prof. dr. chim. ION GĂNESCU, chim. ION PAPA şi chim. Liviu CHIRIGIU, Universitatea din Craiova

$NCS^- - 6e^- + 4\,H_2O = SO_4^{2-} + HCN + 7\,H^+$ (1)

$5NCS^- + 6MnO_4^- + 13H^+ = 6Mn^{2+} + 5SO_4^{2+} + 5HCN + H_2O$ (2)

a fost posibilă elaborarea unei noi metode oxidimetrice indirecte de determinare a Cu(II) după precipitare ca Reinecke-at.

Determinarea oxidimetrică a NCS^- se realizează în mediu de HCl 1,7-2 N şi în prezenţă de ICl [14]. În acest caz volumul (ml) HCl cu d=1,19g/cm^3 (care este aproximativ 12,1 N) necesar pentru a fi adăugat unei probe, se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$V_{HCl} = \frac{1,7\left(V_{initial} + V_{ox}\right)}{10,4}$$

Pentru indicarea punctului de echivalenţă se foloseşte CCl_4. La echivalenţă are loc decolorarea soluţiei violete de iod în CCl_4 şi colorarea concomitentă a soluţiei apoase în roz, datorită permanganatului în exces. În acest caz indicarea sfîrşitului titrării are loc cu punct final extras şi fără consum de reactivi.

Prepararea soluţiei de ICl din KIO_3, KI şi HCl are loc conform reacţiei:

$KIO_3 + 2KI + 6\,HCl = 3\,ICl + 3\,KCl + 3\,H_2O$ (7)

Partea experimentală

Prepararea reactivilor utilizaţi pentru determinarea Cu(II) s-a făcut după metoda Gănescu [11] pornind de la $K_3[Cr(NCS)_6]$ anhidru (0,1 moli) şi N-bazele respective (0,25 moli) în absenţa apei.

Determinarea gravimetrică a Cu(II) sub formă de $[Cu(imid)_4]$ $[Cr(NCS)_4\,(anilin)_2]_2$ (A) şi respectiv $[Cu(Imid)_4]$ $[Cr(NCS)_2\,(Imid)_2]_2$ (B)

2-12 mg Cu(II) într-un volum de 20-25 ml se completează pe baia de apă la 80^0 C cu imidazol şi se precipită apoi cu o soluţie hidroalcoolică 3% de $NH_4[Cr(NCS)_4\,(amină)_2]$. După o şedere de 5 min se filtrează precipitatul printr-un creuzet G_4, se spală cu apă pînă ce filtratul curge incolor, se usucă timp de o oră la 105^0 C la etuvă şi se cîntăreşte. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 1.

Factorii gravimetrici sînt:

$$f_A = \frac{A_{Cu}}{\left[Cu(Imid)_4\right]\left[Cr(NCS)_4(Anilin)_2\right]_2} = 0,04976$$

$$f_B = \frac{A_{Cu}}{\left[Cu(Imid)_4\right]\left[Cr(NCS)_4(Imid)_2\right]_2} = 0,05398$$

Tabelul 1

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A Cu(II) SUB FORMĂ DE $[Cu(Imid)_4]$ $[Cr(NCS)_4\,(Anilin)_2]_2$ (A) ŞI RESPECTIV $[Cu(Imid)_4]$ $[Cr(NCS)_2\,(Imid)_2]_2$ (B)

Nr.	Forme de determinare A: Cu, mg luat	A, mg găsit	Cu, mg găsit	Eroare mg	Eroare %	B, mg găsit	Cu, mg găsit	Eroare mg	Eroare %
1.	2,036	40,802	2,030	-0,006	0,29	37,673	2,033	-0,003	0,14
2.	4,072	81,796	4,070	-0,002	0,049	75,325	4,066	-0,006	0,15
3.	6,108	122,580	6,099	-0,009	0,14	112,880	6,093	-0,015	0,24
4.	8,144	163,483	8,134	-0,010	0,12	150,650	8,132	-0,012	0,15
5.	10,180	204,420	10,171	-0,009	0,09	188,385	10,169	-0,011	0,11
6.	12,216	245,230	12,206	-0,010	0,08	225,940	12,196	-0,020	0,16

$F_A = 0,04976$ $\quad t_a = 0,0009$

$\bar{x} = 8,1341$ $\quad t_b = 0,0006$

$s^2 = 0,66 \cdot 10^{-6}$ $\quad t_{n-1}, \alpha = 2,56$

$s = 0,81 \cdot 10^{-3}$ $\quad \alpha = 95\%$

$F_A = 0,04976$ $\quad t_a = 0,0009$

$\bar{x} = 8,1341$ $\quad t_b = 0,0006$

$s^2 = 0,66 \cdot 10^{-6}$ $\quad t_{n-1}, \alpha = 2,56$

$s = 0,81 \cdot 10^{-3}$ $\quad \alpha = 95\%$

Determinarea oxidimetrică a Cu(II) sub formă de $[Cu(Imid)_4]\,[Cr(NCS)_4\,(amină)_2]_2$

După obținerea precipitatelor în aceleași condiții ddescrise anterior, acestea se filtrează şe o pîlnie filtrantă la trompa de apă, folosind o hîrtie de filtru cantitativă cu D de 2-3cm. Se spală în aceleași condiții după care se trece precipitatul cantitativ în acelaşi pahar în care s-a făcut precipitarea, prin spălarea pîlniei cu 10ml NaOH 5% şi 10 ml H_2O. Se fierbe soluția care conține precipitatul pe sită la bec pînă la apariția $Cr(OH)_3$ de culoare verde. Se răceşte paharul cu apă de la robinet, după care se adaugă cantitatea necesară de HCl (d=1,19) calculat după relația menționată anterior.

Se răceşte din nou paharul, se adaugă 5ml CCl_4 şi 10 picături de ICl, apoi se titrează cu o soluție de 0,1 N $KMnO_4$ sub agitare continuă; spre sfîrşitul titrării se aşteaptă 2-4 s, după fiecare picătură de soluție de $KMnO_4$ adăugată. Sfîrşitul titrării se sesizează printr-un dublu viraj, dintre care unul este cu punct final extras.

Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabelul 2.

Determinarea spectrofotometrică a Cu(II)

S-a studiat mai întîi curba de absorbție a combinației $[Cu(Imidazol)_4]\,[Cr(NCS)_4\,(Imidazol)_2]_2$ după dizolvare în acetonă, folosind un spectrofotometru "Spekol" Karl-Zeiss-Jena. Acest studiu este prezentat în figura 1, de unde reiese că combinația obținută prezintă un maxim de absorbție la 535-540-nm.

Tabelul 2

DETERMINAREA PERMANGANOMETRICĂ A Cu SUB FORMĂ DE $[Cu(Imidazol)_4]\,[Cr(NCS)_4\,(Anilin)_2]_2$ (A) RESPECTIV $[Cu(Imidazol)_4]\,[Cr(NCS)_4\,(Imidazol)_2]_2$ (B)

	A		Forma de determinare				B			
nr. crt	mg Cu luat	ml HCl conc. adăugat	ml $KMnO_4$ 0.1 N consumat	mg Cu găsit	Eroare mg	Eroare %	ml $KMnO_4$ 0,1N consumat	mg Cu găsit	Eroare mg	Eroare %
1.	2,036	7,00	15,38	3,033	-0,003	0,15	15,36	2,031	-0,005	0,24
2.	4,072	10,05	30,70	4,061	-0,011	0,27	30,69	4,060	-0,012	0,29
3.	6,108	13,10	46,10	6,099	-0,001	0,016	46,18	6,109	+0,001	0,016
4.	8,144	16,15	61,50	8,136	-0,008	0,09	61,60	8,149	+0,005	0,06
5.	10,180	19,19	76,90	10,173	-0,007	0,06	76,86	10,168	-0,012	0,11
6.	12,216	22,24	92,25	12,204	-0,012	0,10	92,27	12,207	-0,009	0,07

1 ml $KMnO_4$ 0,1 N corespunde la 0,1323 mg Cu

$\bar{x} = 8,141$ $\quad t_a = 0,014$

$s^2 = 9,1 \cdot 10^{-4}$ $\quad t_b = 0,0082$

$s = 3,02 \cdot 10^{-2}$ $\quad t_{n-1}, \alpha = 2,26$

$\alpha = 95\%$

$\bar{x} = 8,138$ $\quad t_a = 0,022$

$s^2 = 2,05 \cdot 10^{-4}$ $\quad t_b = 1,07$

$s = 1,43 \cdot 10^{-2}$ $\quad t_{n-1}, \alpha = 2,26$

$\alpha = 95\%$

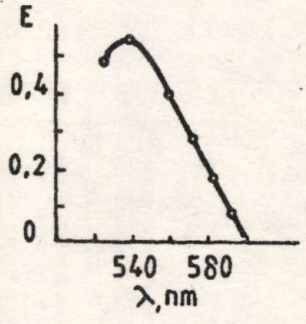


Fig.1 Spectrul de absorbție al combinației: $[Cu(Imidazol)_4]\,[Cr(NCS)_4\,(Imidazol)_2]_2$

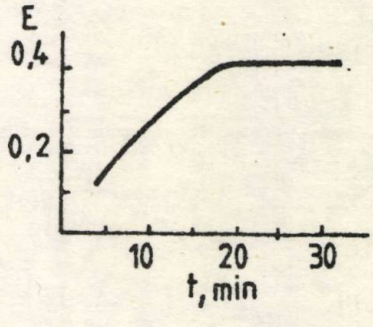


Fig.2. Stabilitatea în timp a combinației: $[Cu\,(Imidazol)_4]\,[Cr(NCS)_4\,(Imidazol)_2]_2$ în soluții de acetonă

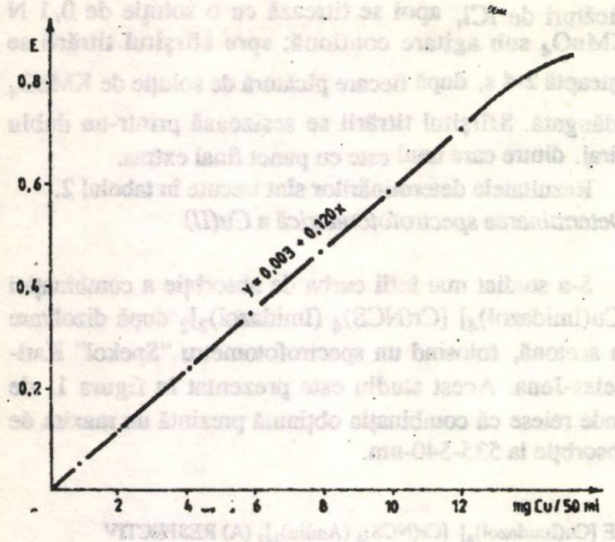


Fig.3. Verificarea legii lui Lambert-Beer pentru combinaţia: $[Cu(Imidazol)_4]$ $[Cr(NCS)_4(Imidazol)_2]_2$ în soluţie de acetonă.

Urmărind în continuare variaţia extincţiei în timp, s-a constatat că aceasta rămîne constantă timp de aproximativ 15-20 min, fapt pentru care citirile extincţici au fost efectuate în acest interval de timp (fig.2)

S-a studiat apoi domeniul de concentraţie în care se respectă legea Lambert-Beer şi s-a constatat că în intervalul 0,01-0,14mg Cu/50ml, există o dependenţă perfect liniară între extincţie (E) şi concentraţie (mgX), după cum reiese din figura 3.

Coeficientul molar de extincţie:

$$\varepsilon = \frac{E_{max}}{1.c\ mol/l} = 330\ cm^{-1}mol^{-1}$$

Pentru a estima dispersia rezultatelor s-a calculat statistic ecuaţia celei mai probabile drepte folosind relaţia: $Y = A_0 + A_1X$; unde Y = extincţia soluţiei, X = concentraţia în cupru [15].

$$A_0 = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} \quad A_1 = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$E = 0,003 + 0,12 mg\ Cu;\ mg\ Cu = \frac{E-0,003}{0,12}$$

Se menţionează că metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, precum metalele trivalente şi tetravalente nu jenează determinarea Cu(II).

În schimb prezenţa Zn(II), Cd(II), Mn(II) ca şi Ag(I), Hg(II), Tl(I), jenează determinarea Cu(II) şi de aceea trebuie îndepărtaţi din mediu.

Bibliografie

1. RIPAN, R., Bul. Soc. St. Cluj, 3, 1927 p.174 .
2. RIPAN, R., Bul. Soc. St. Cluj, 4, 1928, p.144.
3. SPACU, G. şi RIPAN, R., Bul. Soc. St. Cluj 4, 1928, p. 3.
4. SPACU, G., Bul, Soc., St. Cluj 1, 1922, p.352.
5. RIPAN, R., Bul. Soc. St. Cluj 6, 1934, p.286.
6. RIPAN, R., Bul. Soc. St. Cluj 4, 1928, p.413.
7. SIERRA, F. şI ABRISQUETA, C., Anales real soc., espan, fis. y guim., Madrid, Ser. B, 1954,p.424, Chem. Abstr.49, 1955,p.1474.
8. KOLTOFF, I. M. şI MEENE, A.P., Z., Analyt Chem.72, 1927, p.337.
9. JAMIESON, G.S. şI WELLS, H., J. Amer. Chem. Soc., 30, 1908, p.760.
10. GĂNESCU, I., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 12, 1967, p.103.
11. GĂNESCU, I., VARHELYI, CS. şI OPRESCU, D., J., Inorg. Nucl. Chem., 37, 1975, p.324.
12. GĂNESCU, I., VARHELYI, CS., HANTZ, A. şi POPA, I., Z. Anorg. Ally. Chem, 520, 1985, p.196.
13. GĂNESCU, I., BOROŞ,M., POPA, I. şi PREDA, M., Z. Anorg Ally Chem., 547, 1987, p.225.
14. DESMUCH, G. şI IOSHI, M., Z. Analyt. Chem, 142, 1969, p.275.
15. JOUDEN, W.,Statistical Methods for Chemists, S.40, John Wiley sons Inc. New York, 1955.

Intrat în redacţie: 4 III 1991

EUGEN ROMAN
MIHAI V. POPA
CRISTIAN CRĂCIUN

Combaterea coroziunii oţelurilor de foraj în soluţii de acid clorhidric prin utilizarea inhibitorilor de coroziune

C.Z: 620.193.28

The behaviour of the C-75 tubing steel in hydrochloric acid solutions both in the presence and absence of the Cored 95 inhibitor (1% concentration) was gravimetrically and potentiostatically determined. The solution concentration (5-15% HCl) and temperature influence upon the corrosion rate and inhibitor efficiency were determined.

Tratarea cu inhibitori de coroziune este o metodă eficientă şi economică de reducere a vitezei de coroziune a utilajelor metalice utilizate în extracţia de ţiţei [1]. În două lucrări anterioare [2-3] s-a urmărit eficienţa unor inhibitori organici în reducerea coroziunii ţevilor de extracţie în ape de zăcământ. În lucrarea prezentă sînt cuprinse rezultatele încercărilor de laborator referitoare la efectul unui inhibitor din aceeaşi clasă asupra coroziunii oţelurilor tubing în soluţii de acid clorhidric.

Partea experimentală

S-a urmărit efectul inhibitorului Cored 95 (concentraţie 1%) asupra coroziunii oţelului C-75 în soluţii de acid clorhidric 5,10 şi 15% în domeniul de temperatură 20-80 C. Compoziţia oţelului studiat, respectiv C-75, este: 0,37% C, 1,48%Mn, 0,29% Si, 0,014% P, 0,016% S, 0,14% Cr, 0,07% Mo, urme V. Pentru stabilirea vitezei de coroziune a oţelului în soluţiile de acid clorhidric în absenţa inhibitorului s-au utilizat metoda gravimetrică şi metoda potenţiostatică cvasistaţionară. Modul de pregătire a eşantioanelor pentru testele gravimetrice şi a electrozilor pentru măsurătorile electrochimice a fost prezentat într-o lucrare anterioară [3]. În aceeaşi lucrare a fost indicat şi montajul potenţiostatic folosit. S-au efectuat măsurători la trei temperaturi, respectiv temperatura camerei, 50 şi 80^{0}C. Pentru determinarea vitezelor de coroziune, probele au fost menţinute în mediul respectiv 24 h.

Dr. chim. EUGEN ROMAN şi dr. chim. MIHAI V. POPA, Academia Română-Bucureşti. Institutul de chimie-Fizică.
Ing. CRISTIAN CRĂCIUN, Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Petrol şi Gaze - Cîmpina.

Rezultate şi discuţii

Vitezele de coroziune obţinute pentru oţelul C-75 în soluţii de acid clorhidric pe domeniul de temperatură 20-80^{0}C sînt date în tabelul 1. Atacul materialului metalic creşte cu concentraţia soluţiei şi, în special, cu temperatura mediului.

Inhibitorul utilizat, respectiv Cored 95, în concentraţie de 1%, reduce puternic viteza de coroziune a oţelului C-75 în medii de acid clorhidric. După cum rezultă din tabelul 2, eficienţa inhibitorului variază puţin cu concentraţia soluţiei de acid clorhidric. În acelaşi timp, inhibitorul îşi păstrează proprietăţile de inhibiţie şi la temperaturi ridicate.

În figurile 1-4 sînt reprezentate curbele potenţiostatice obţinute în aceleaşi medii şi la aceleaşi temperaturi ca în cazul determinărilor gravimetrice. Nu s-au trasat curbe pentru soluţia 10% HCl la 80^{0}C şi pentru soluţia 15% HCl la 50 şi 80^{0}C, deoarece, datorită valorilor mari ale densităţii de curent, nu s-au putut obţine valori pe un domeniu de potenţiale mai larg.

Tabelul 1
COROZIUNEA OŢELULUI C-75 ÎN SOLUŢII DE ACID CLORHIDRIC 5, 10 şi 15% (20-80^{0}C)

Soluţie	Viteză de coroziune, mm/an		
	20^{0}C	50^{0}C	80^{0}C
85% HCl	1,387	1,146.10	8,332.10
10% HCl	2,420	2,191.10	1,472.10^2
15% HCl	5,056	4,253.10	2,524.10^2

Tabelul 2

EFICIENŢA INHIBITORULUI CORED 95 (1%) ÎN REDUCEREA VITEZEI DE COROZIUNE A OŢELULUI C-75 ÎN SOLUŢII DE ACID CLORHIDRIC.

Soluţie	20°C		50°C		80°C	
	$V_{cor.}$, mm/an	I, %	$V_{cor.}$, mm/an	I, %	$V_{cor.}$, mm/an	I, %
5%HCl +I	$1,139.10^{1}$	96,12	$6,660.10^{1}$	94,19	4,284	94,86
10%HCl + I	$1,477.10^{1}$	93,89	$7,635.10^{1}$	92,30	1,054.10	92,84
15% + I	$1,963.10^{1}$	96,12	3,962	90,68	2,303.10	92,49

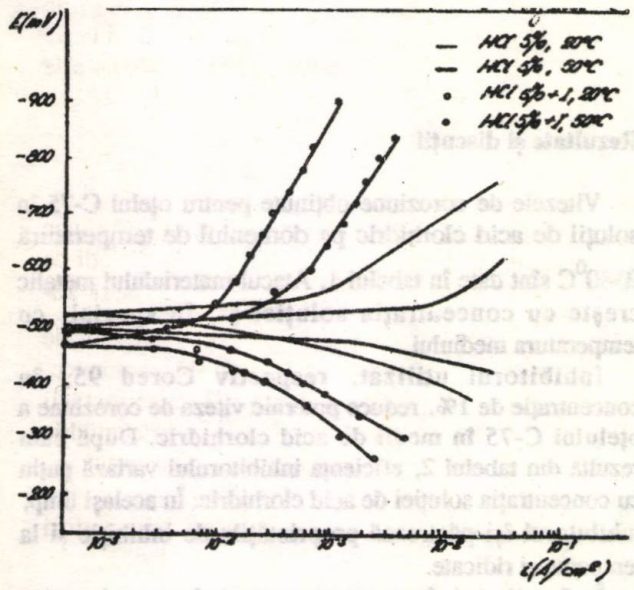


Fig. 1. Influenţa inhibitorului asupra comportării electrochimice a oţelului C-75 în soluţie HCl 5% la 20 şi 50°C.

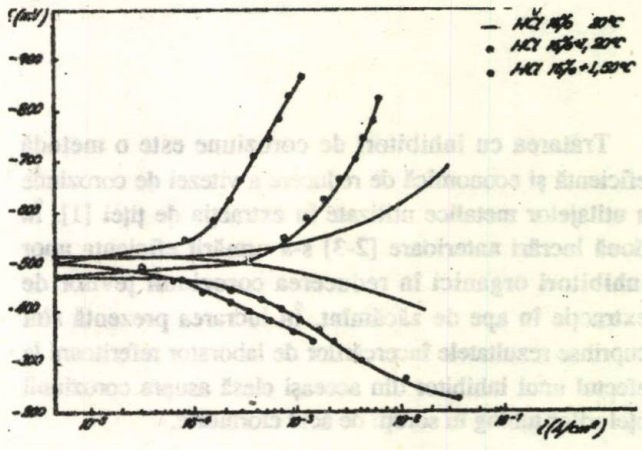


Fig. 3. Influenţa inhibitorului asupra comportării electrochimice a oţelului C-75 în soluţie HCl 15% la 20 şi 50°C.

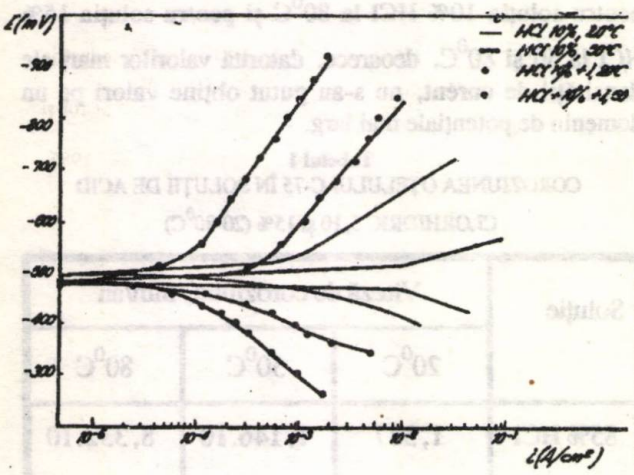


Fig 2. Influenţa inhibitorului asupra comportării electrochimice a oţelului C-75 în soluţie HCl 10% la 20 şi 50°C.

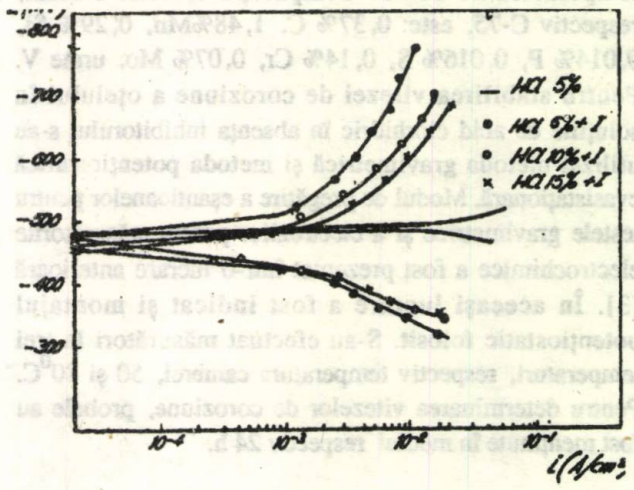


Fig. 4. Influenţa inhibitorului asupra comportării electrochimice a oţelului C-75 în soluţii de HCl la 80°C.

Tabelul 3
COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A OȚELULUI C-75 ÎN SOLUȚIE 5% HCL ÎN PREZENȚA ȘI ÎN ABSENȚA INHIBITORULUI CORED 95.

Soluție	T, ^0C	$i_{cor.}$, A/cm^2	$E_{cor.}$, mV	I, %
5% HCl	20	4.10^{-4}	-518	-
	50	$5,7.10^{-3}$	-495	-
	80	8.10^{-3}	485	-
5% HCl + I	20	$5,8.10^{-5}$	490	85,50
	50	6.10^{-4}	475	89,48
	80	$1,25.10^{-3}$	478	84,37

Tabelul 4
COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A OȚELULUI C-75 ÎN SOLUȚIE 10% HCL ÎN PREZENȚA ȘI ÎN ABSENȚA INHIBITORULUI CORED 95.

Soluție	$T.$, ^0C	$i_{cor.}$, A/cm^2	$E_{cor.}$, mV	I, %
10% HCl	20	5.10^{-4}	-515	-
	50	1.10^{-2}	-492	-
10% HCl + I	20	$6,8.10^{-5}$	490	86,40
	50	8.10^{-4}	-480	92,00
	80	3.10^{-3}	465	

In soluțiile fără inhibitor, odată cu mărirea temperaturii, se observă o creștere pronunțată a vitezei de coroziune și o deplasare a potențialului de coroziune spre valori pozitive. Influența temperaturii se manifestă atît asupra procesului catodic, cît și a celui anodic. Curenții de coroziune prezentați în tabelele 3-5 sînt calculați prin considerarea curbelor catodice, procesul catodic fiind în majoritatea cazurilor determinant de viteză. La aceeași temperatură, mărirea vitezei de coroziune determinată de creșterea concentrației soluției este însoțită de o deplasare a potențialului de coroziune spre valori pozitive.

În prezența inhibitorului de coroziune se observă următoarele modificări în curbele de polarizare: scăderea curenților catodici și anodici, creșterea pantelor catodice și deplasarea potențialelor de coroziune spre valori pozitive. Inhibitorul acționează asupra ambelor reacții ale

Tabelul 5
COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A OȚELULUI C-75 ÎN SOLUȚIE 15% HCL ÎN PREZENȚA ȘI ÎN ABSENȚA INHIBITORULUI CORED 95.

Soluție	$T.$, ^0C	$i_{cor.}$, A/cm^2	$E_{cor.}$, mV	I, %
15% HCl	20	$1,6.10^{-3}$	-512	-
15% HCl + I	20	$9,3.10^{-5}$	-500	94,22
	50	1.10^{-3}	-470	-
	80	4.10^{-3}	-453	-

procesului de coroziune, procesul catodic fiind în continuare mai lent. Creșterea pantelor catodice poate fi explicată prin formarea unor filme relativ groase de inhibitor pe suprafața metalică. Se obțin inhibiții ridicate în toate cazurile prezentate în tabele, comparabile cu cele obținute prin testele gravimetrice.

Concluzii

1. Inhibitorul Cored 95 (concentrație 1%) reduce puternic viteza de coroziune a oțelului C-75 în soluții de acid clorhidric 5-15% pe domeniul de temperatură 20-80^{0}C. Această comportare este pusă în evidență atît de testele gravimetrice, cît și de măsurătorile electrochimice.

2. Acțiunea inhibitorului asupra comportării electrochimice a oțelului C-75 în soluții de acid clorhidric pe domeniul de temperatură amintit se manifestă prin:
- reducerea vitezei proceselor anodice și catodice,
- deplasarea potențialelor de coroziune spre valori pozitive,
- creșterea pantei curbelor catodice.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, A. ș.a., Protecția anticorosivă în industria extractivă de petrol și gaze, Ed. Tehnică, București, 1978.
2. POPA, M.V., ROMAN, E. și CONTINEANU, V., Mine, petrol și gaze, 37, 1986, p.146.
3. ROMAN, E. și POPA, M.V., Rev. Chim. (București), 36, 1985, p.539.

Intrat în redacție: 25 VI 1991

SCURTĂ COMUNICARE

ZENO GROPŞIAN
LAZĂR GABOR
ROMULUS MINEA
DOINA GABOR

Contribuţii la perfecţionarea procesului de obţinere a lichidelor magnetice

În mod obişnuit lichidele magnetice pe bază de oxizi de fier se obţin prin coprecipitarea sărurilor bi şi trivalente de fier în medii bazice, urmată de protecţia superficială cu agenţi activi de suprafaţă. Agentul de stabilizare se introduce în sistem împreună cu o parte din mediul de dispersie preconizat, obţinîndu-se în prima fază precipitatul magnetic stabilizat cu caracter lipicios (guma magnetică concentrată), care după purificare este dispersat în lichidul de bază pentru obţinerea lichidului magnetic cu concentraţia dorită. Îndepărtarea ionilor impurificatori şi a excesului de stabilizant se face prin operaţii de extracţie - spălare cu solvenţi (apă, acetonă) urmate de separări magneto - gravimetrice. Aceste procese sînt dificil de realizat datorită caracterului consistent, aderent şi lipicios al gumei magnetice [1, 2].

În lucrare s-a urmărit înlocuirea procesului de extracţie cu un proces de spălare pe filtru deschis. Aceasta este posibil doar prin modificarea caracterului materialului magnetic obţinut prin precipitarea chimică şi stabilizare. În acest sens s-a procedat la stabilizarea prin hidrofobizare în absenţa mediului de dispersie şi apoi aglomerarea materialului magnetic prin punţi hidrofobe, ceea ce duce la obţinerea unui precipitat neaderent şi afînat. Fazele procesului tehnologic de obţinere a lichidelor magnetice sînt redate în figura 1.

Iniţial se formează feroferiţi hidrataţi cu compoziţie variabilă, avînd caracter nemagnetic [3]. Aceşti hidroxizi au o capacitate mare de adsorbţie, structura lor fiind greu de definit, dar conţin şi ioni anorganici hidrataţi proveniţi din săruri de fier sau agentul de precipitare (Cl^-, SO_4^{2-}, NH^+_4 etc), care trebuie eliminaţi în vederea realizării unei stabilităţi chimice în timp. Coprecipitarea sărurilor de fier bi şi trivalente se face într-un raport care să ţină seama de eventuala oxidare a Fe^{2+} la Fe^{3+}, la temperatură care poate fi variabilă de la 35 la 70^0 C. Diagrama termică a procesului este redată în figura 2. Stabilizarea se realizează cu agenţi care trebuie să fie compatibili cu mediul de dispersie. În cazul hidrocarburilor agentul cel mai frecvent este acidul oleic.

În timpul precipitării şi stabilizării este necesară agitarea intensă, aceasta avînd influenţă asupra distribuţiei dimensionale şi a gradului de acoperire cu stabilizator. Pentru evaluarea intensităţii agitării s-a urmărit modificarea puterii consumate la agitare în diferite etape ale procesului de precipitare - stabilizare prin ataşarea la arborele agitatorului a unui sistem ce a permis

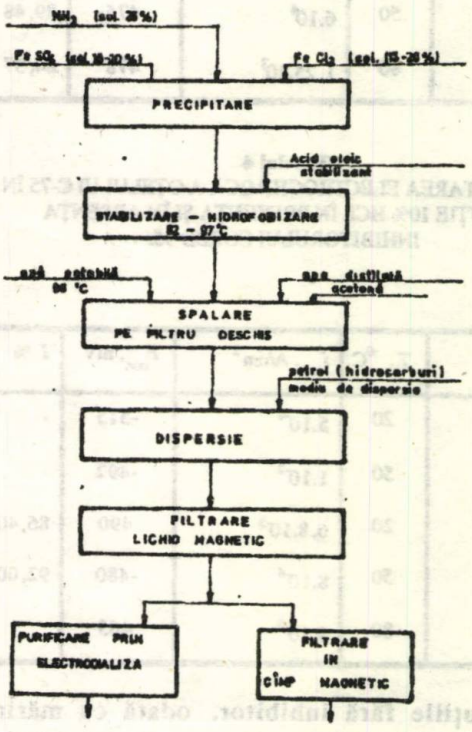


Fig.1. Schema procesului tehnologic de obţinere a lichidelor magnetice.

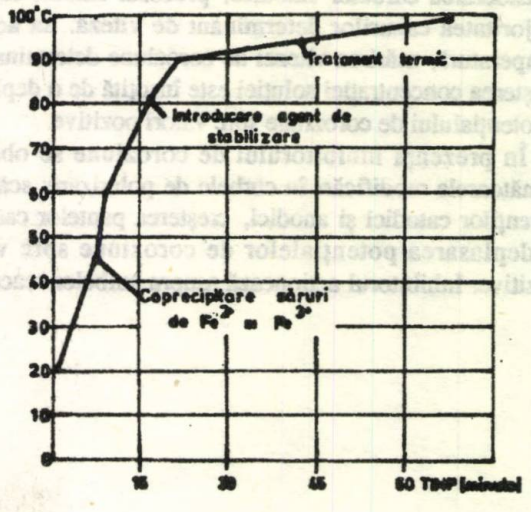


Fig.2. Diagrama termică a procesului.

Prof.dr.ing.ZENO GROPŞIAN, ing.LAZĂR GABOR, ing. ROMULUS MINEA şi ing. DOINA GABOR, Universitatea Tehnică-Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială.

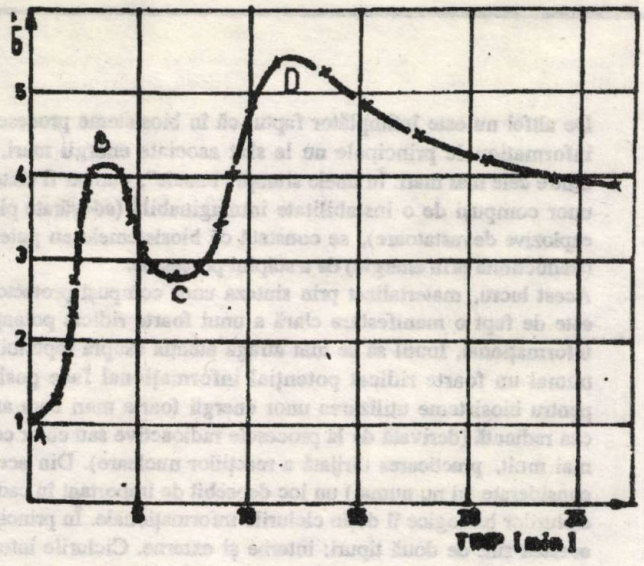


Fig.3. Variaţia relativă a puterii necesare pentru agitare în funcţie de desfăşurarea procesului.

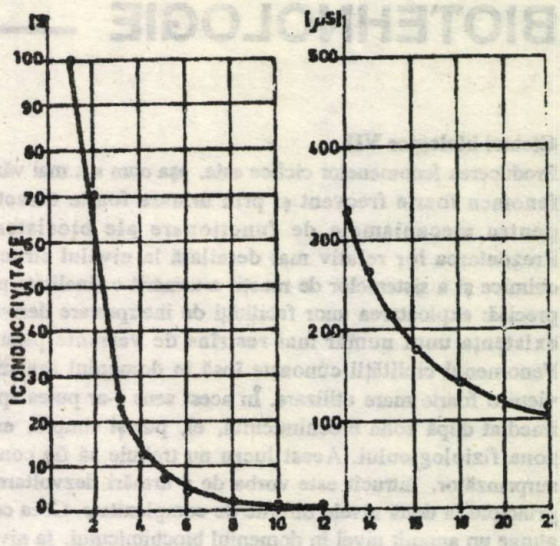


Fig.4. Variaţia conductivităţii eluentului în funcţie de timp.

determinarea momentului rezistent $M = F_r \cdot \frac{d}{2}$ respectiv, puterea consumată $P = M \cdot 2\pi \cdot n$, unde:

F_r = forţa rezistentă, N;

d= diametrul agitatorului, m;

n = turaţia (1/s).

În figura 3 se redă variaţia relativă a puterii P/P_0, în funcţie de evoluţia procesului în timp, (P_0 - fiind puterea consumată pentru agitarea amestecului de reacţie înainte de precipitare).

Se observă că în faza de precipitare (B), puterea creşte de peste 4 ori, pentru ca în faza de stabilizare (C-D), să fie necesară o putere şi mai mare. După stabilizare, menţinînd regimul termic, se realizează hidrofobizarea particulelor. Acestea îşi pierd din proprietăţile de adsorbţie, prin eliminarea parţială a apei de hidratare şi se aglomerează sub forma unui precipitat afînat hidrofob, care tinde să expună o suprafaţă minimă în contact cu mediul apos, electrolitic. Separarea fazelor se realizează prin sedimentare gravimetrică, iar apoi prin filtrare pe un filtru deschis la presiune atmosferică sau vid. Constanta de filtrare K, obţinută pentru filtrarea la temperatura de 85^0 C şi $\Delta p = 10^3$Pa , are valori cuprinse între 0,014 şi 0,038 m^2/h, ceea ce pune în evidenţă o operaţie relativ uşor de realizat.

Eliminarea electrolitului din precipitat se realizează prin spălare continuă pe filtru deschis. În figura 4 este redată variaţia conductivităţii apei de spălare. S-au utilizat volume constante de 0,0254 m^3/m^2 apă pentru fiecare spălare a 100 g magnetită.

Purificarea prin eluare pe filtru duce la un material magnetic, care în final poate fi dispersat în medii organice: petrol, toluen, xilen, derivaţi cloruraţi ai hidrocarburilor, ulei mineral etc, mediul de dispersie conferind proprietăţile fizico-chimice ale lichidului magnetic.

Concluzii.

Stabilizarea oxizilor de fier cu acid oleic în absenţa petrolului sau a altui mediu de dispersie duce în final la un material magnetic hidrofob, afînat şi neaderent, compatibil în medii organice hidrocarbonate. Materialul magnetic poate fi purificat prin spălare pe filtru deschis, ceea ce permite obţinerea lichidelor magnetice în instalaţii cu productivitate mărită.

Bibliografie.

1. MATUSEVICH, N.P. şi RAHUBA V.K., Symposium Hidrod. and Termophysice of Magnetic Fluids Yurmala, 1980, p.13.
2. GRIBANOV, N.M., BIBIK, E.E., BUZUNOV, D.V., ş NAUMOV, V.N. J.Mapn. Magn. Mater. ,85, 1990, p.7.
3. ROCCHICIALI-DELTCHEFF, C., FANCK R., CABUIL V., şi MASSART R., J. Chem. Press (s), 1987 p.126.

Intrat în redacţie 3 V 1991

Cicluri biologice VII

Producerea fenomenelor ciclice este, aşa cum s-a mai văzut, un fenomen foarte frecvent şi prin urmare foarte caracteristic pentru mecanismele de funcţionare ale biosistemelor. Prezentarea lor relativ mai detailată la nivelul structurilor chimice şi a sistemelor de reacţii a urmărit o finalitate practică precisă: exploatarea unor facilităţi de interpretare derivate din existenţa unui număr mai restrîns de variante plauzibile. Fenomenul ciclităţii cunoaşte însă în domeniul fenomenului vieţii o foarte mare utilizare. În acest sens s-ar putea spune că imediat după zona biochimicului, el, pur şi simplu, erupe în zona fiziologicului. Acest lucru nu trebuie să fie considerat surprinzător, întrucît este vorba de a urmări dezvoltarea unui principiu la două nivele diferite de complexitate. Ceea ce poate atinge un anumit nivel în domeniul biochimicului, la nivelul de complexitate superior al fiziologicului, se poate situa mult mai sus. Cunoscînd acest fapt este interesant de surprins felul în care se produce trecerea din biochimic în fiziologic. Este relevant în acest sens faptul că manifestări ciclice superioare, de natură informaţională, se plasează tocmai la limita trecerii dintre biochimic şi fiziologic. Mult timp metabolismul a fost definit ca un proces cinetic de schimb reciproc între biosistem şi mediul ambiant, al cărui obiect îl formau materia şi mai apoi energia. În privinţa materiei s-a recunoscut cu destulă uşurinţă existenţa unor discriminări din partea biosistemului pentru care, în funcţie de criterii structurale proprii şi deci interne, materia prezenta forme de structurare caracteristice. Una dintre aceste forme, deosebit de uşor de recunoscut prin faptul de a fi fost ejectată în mediu, era aceea de materie degradată. Ulterior s-a constatat că de fapt materia în chestiune era incompatibilă nu doar cu interiorul biosistemului, ci chiar cu imediata sa vecinătate, dacă ar fi atins o anumită concentraţie. Aceste constatări, care astăzi par de domeniul celei mai mari evidenţe, au indus ideea că este vorba de o tendinţă, care ar fi normal să se manifeste şi în privinţa schimburilor energetice. Cu alte cuvinte a apărut ideea că în cadrul schimbului de energie, pe care îl face cu mediul, biosistemul ar putea să-i întoarcă mediului acea energie, care nu-i este compatibilă şi a cărei acumulare ar fi de natură să-i prejudicieze dezvoltarea normală. Cu alte cuvinte biosistemele ar trebui să arunce în mediu anumite forme degradate de energie, caracterizate printre altele prin posibilitatea foarte redusă de stocare şi mai ales de control. Acest lucru a fost de asemenea confirmat, poate chiar mai curînd decît în primul caz (acela al materiei). Recunoaşterea acestei situaţii este în sine o constatare şi nu putea fi considerată în nici un caz satisfăcătoare pînă ce nu se ajungea cît de cît la o oarecare explicaţie.

Dacă pentru materie, adică pentru identitatea chimică a materiei se putea aplica fără probleme criteriul identităţii, pentru energie, componentă cu o materialitate mai problematică, acest cirteriu, deşi în principiu aplicabil, în practică era mai greu de sesizat. Această dificultate (pînă la urmă totuşi, depăşită) a ridicat problema acută a criteriilor de identitate în cadrul biosistemelor. Vrînd sau nevrînd a venit momentul în care problema s-a pus din punctul de vedere al cunoaşterii, sau altfel spus al informaţiei. În acest moment biosistemul nu mai putea fi definit într-un sistem de coordonate binar ci într-unul ternar: materie, energie, informaţie. De fapt ultimul element incriminabil în punerea în mişcare a biosistemelor devenea informaţia. Niciuna dintre formele de energie schimbate de mediu cu biosistemul nu-şi putea dobîndi identitatea în afara planului informaţional.

De altfel nu este întîmplător faptul că în biosisteme proceselor informaţionale principale nu le sînt asociate energii mari, ci dintre cele mai mari. În unele situaţii "banale", cum ar fi sinteza unor compuşi de o instabilitate inimaginabilă (adevărate piese explozive devastatoare), se constată că biosistemele au puterea (traductibilă prin energie) de a stăpîni procesele.

Acest lucru, materializat prin sinteza unor compuşi protectori, este de fapt o manifestare clară a unui foarte ridicat potenţial informaţional. Inutil să se mai atragă atenţia asupra faptului că numai un foarte ridicat potenţial informaţional face posibil pentru biosisteme utilizarea unor energii foarte mari cum ar fi cea radiantă (derivată de la procesele radioactive sau chiar ceva mai mult, practicarea dirijată a reacţiilor nucleare). Din aceste considerate (şi nu numai) un loc deosebit de important în cadrul ciclurilor biologice îl deţin ciclurile informaţionale. În principiu acestea sînt de două tipuri: interne şi externe. Ciclurile interne au o desfăşurare materială între limitele biosistemelor şi se referă la informaţii structurale proprii. În principal acestea sînt ciclurile genetice şi se adresează unui material informaţional foarte strict specializat. În ceea ce priveşte ciclurile informaţionale externe acestea se stabilesc între biosistem şi mediu şi ridică probleme ceva mai delicate de interpretare. Ciclurile interne sînt de fapt cicluri ale menţinerii identităţii biosistemului. Ele se realizează prin intermediul acizilor nucleici (AN), în mod special al acizilor dezoxiribonucleici (ADN). Esenţa ciclităţii acestor fenomene constă în revenirea în apropierea morţii la modelul informaţional iniţial. Adică altfel spus un biosistem apare cu o anumită structură informaţională materializată printr-un anumit ADN. Înainte de a-şi încheia existenţa biosistemul produce (sau mai exact reproduce) tocmai acel ADN. S-ar mai impune însă precizarea că în realitate procesul are o accepţiune statistică în sensul că cele două molecule de ADN (considerînd pentru simplificare că este vorba doar de o moleculă) sînt identice pînă la o proporţie de, să zicem, 99,99%, dar nu absolut identice.

În orice caz sensul acestei infime neidentităţi, de regulă nu poate fi surprins în momentul manifestării sale, cu toate că în general i se atribuie un rol de legătură cu exteriorul biosistemului. În genetică, această situaţie se cunoaşte ca fiind autoreproducerea semiconservativă a moleculei de ADN. Acest tip de ciclu informaţional este indiscutabil cel mai important, dar nu şi singurul. El merită să fie reţinut datorită faptului că are o structură informaţională evidentă şi este deci o situaţie ilustrativă. Există însă şi alte cicluri informaţionale, care se adresează funcţionării biosistemelor. Aceste cicluri nu ating structura de principiu, ci tind să menţină relaţiile dintre componentele materiale ale biosistemelor. Acest caz este ilustrat foarte bine la animale (dar el nu este absent la plante) prin procesele hormonale. Însăşi existenţa hormonilor ca specie chimică este un act eminamente informaţional, căci dacă poate exista pentru hormoni o definiţie exactă aceasta este aceea de molecule - semnal. Fiecărui hormon îi este caracteristic un anumit cilcu: sinteză-deplasare la situs-efect coordonator-stimulare (sau represie) a sintezei proprii (după cum efectul hormonului nu este sau este deplin). Dar în afara acestui ciclu, hormonilor le mai sînt caracteristice şi alte manifestări de acest tip. Aşa de exemplu se produce instalarea ciclică a unor niveluri determinate a unor tipuri de hormoni sexuali feminini, ceea ce constituie aşa-zisul ciclu oestral. Fenomenul a fost considerat multă vreme ca fiind caracteristic în mod exclusiv sexului feminin.

Acest fapt este însă numai aparent deoarece s-a constatat că există şi în cazul masculilor variaţii de acest tip, însă cu mult mai puţin pronunţate şi, în fapt, fără urmări fiziologice. Este natural ca acest proces să existe şi în cazul masculilor, deoarece el constituie o manifestare de unitate a speciei, iar diferenţa, un act firesc de specializare. Legat de existenţa acestor tipuri de cicluri informaţionale (genetice, prin ADN, şi hormonale) ar fi de reţinut că ele se completează şi asigură unul şi acelaşi aspect al biosistemului: integritatea şi integrarea sa informaţională în mediu. Revenind oarecum la chestiunea ciclului informaţional al autoreproducerii semiconservative a ADN, trebuie reţinut faptul că, există şi în acest caz o anumită evoluţie. Înainte de a se stabili dacă plasmidele sînt forme degenerate de cromozomi sau predecesori ai acestora, trebuie să se observe relaţia de la simplu la complex, care leagă aceste două tipuri de organite cu evoluţie de acelaşi tip. Aşa cum se observă şi în alte situaţii, cînd există sisteme perfecţionate, biosistemele nu renunţă la cele primitive, generatoare, ci le păstrează şi chiar le foloseşte în paralel. Singura chestiune este aceea că cele două cicluri informaţionale se desfăşoară în mod independent, paralel, adică sînt defazate, deşi în ansamblu ele constituie manifestări ale unui fenomen unic: genomul. Aceste neomogenităţi genomiale nu sînt o excepţie, ci mai curînd o regulă a acestui tip de excepţii, căci de asemeni defazate sînt şi ciclurile autoreproducerii materialului genetic, mitocondrial, cloroplastic, ribozomal, etc. Conchizînd s-ar putea spune despre aceste cicluri informaţionale că ele sînt de fapt interconectate şi că însuşi defazajul lor secvenţial constituie un act informaţional ciclic de foarte mare subtilitate şi rafinament. Totuşi, ar trebui să se facă precizarea că pentru aceste ciclităţi (ADN) există o anumită polaritate, aceste cicluri nefiind, ca să spunem aşa perfect rotunde, ci mai curînd eliptice, în sensul că revenirea se face întotdeauna într-un punct, care nu mai este chiar acelaşi. Chiar dacă s-ar admite că s-ar fi resintetizat exact acelaşi ADN, la modul material el este numai pe jumătate acelaşi, iar vîrsta lui este diferită. Această continuă alunecare în timp cu antrenarea a noi şi tot mai ample cantităţi de materie sfîrşeşte prin a amplifica informaţia iniţială de la şoaptă la strigăt. Dacă se va considera faptul că există foarte multe tipuri de biosisteme, care fac acest lucru, este imposibil să nu apară ideea că între aceste strigăte individuale există anumite relaţii, că este vorba de o conversaţie.

Oare altfel de ce ar folosi toţi aceeaşi limbă, acelaşi cod genetic? Oare totalitatea bioinformaţiei terestre nu este structurată? Din contră, relaţiile trebuie să existe şi intervenţia în acest concert informaţional nu poate fi decît imprevizibilă atîta timp cît nu se cunosc regulile acestei discuţii. Poate că nu este fără sens nici ideea că există chiar şi "mobilă informaţională" la nivelul biosferei, un fenomen înrudit cu existenţa intronilor şi extronilor dintr-un genom individual oarecare. În fine, abandonînd pentru moment problema ciclurilor informaţionale, ar trebui poate subliniat faptul că ele au o consecinţă vizibilă: antrenarea materiei la un regim de mişcare dirijat şi din ce în ce mai amplu. În ultima vreme această mişcare a materiei, trecînd peste aspectele particulare ale structurii biosistemelor a fost percepută ca un marş al mişcării materiei între starea inanimată şi starea de materie constitutivă a sistemelor vii. S-ar putea spune că sîntem pe punctul de a admite că elementele chimice au un anumit sens evolutiv, care este determinat de la regnul mineral spre structurile iniţial organice şi mai apoi vii. O asemenea circulaţie, capabilă de a satisface nevoia de mişcare a tot mai multor (şi în cantităţi tot mai mari) elemente nu se poate realiza decît cu participarea organizată a tuturor biosistemelor planetei. Acest lucru se manifestă în mod foarte vizibil în cadrul ciclurilor trofice, cînd se observă participarea materiei la structurile simple ale producătorilor, apoi la cele mai complicate ale consumatorilor (constituiţi în lanţuri trofice în sensul creşterii unei anumite complexităţi) şi în fine revenirea, prin reducători, la nivelul iniţial (sau aproximativ la acel nivel). Este în acest sens ilustrativ faptul că odată cu apariţia ciclurilor trofice s-au instituit, cu consecinţele cunoscute, şi ciclurile biogeochimice caracterizate prin circulaţia biogenă a elementelor chimice. Apariţia tîrzie, odată cu biosfera, a acestui tip de circulaţie a elementelor chimice sugerează şi faptul că este vorba de un act de evoluţie în procesul circulaţiei elementelor. Ar fi desigur intreresant de surprins sensul intim al acestui proces evolutiv. Cu alte cuvinte ar fi de răspuns la întrebarea: ce li se asigură elementelor chimice prin participarea la realizarea structurilor vii? Sau altfel spus: care este perfecţionarea structurală (căci orice evoluţie este o perfecţionare), pe care o realizează un anumit atom încorporat în structura unui sistem viu? În mod logic s-ar putea spune că un atom, de o anumită specie, aflat într-un minereu, va fi diferit de un altul din aceeaşi specie, dar aflat într-un sistem viu. Dar pînă unde merge această diferenţă şi cît de mult aduce în plus calităţii unui atom participarea sa la o structură vie? În fine, se mai pune şi problema capacităţii structurii vii de a influenţa un anumit atom aflat în componenţa ei. Şi în acest punct este foarte util să constatăm că sistemele vii, în general manevrează elemente uşoare. (În prezent se cunosc numai două elemente mai grele care se folosesc curent în sistemele vii: Mo şi I). În acest sens poate că viitorul în evoluţia biosistemelor îl reprezintă capacitatea lor de a putea exploata proprietăţile biochimice ale unor elemente din ce în ce mai grele. În privinţa acestor cicluri biogeochimice este interesant de urmărit soarta cîtorva elemente şi a unor compuşi. Uneori aceste exemple fac să devină vizibile căi caracteristice de evoluţie în biosisteme, de fapt adevărate interpretări ale proprietăţilor şi structurilor chimice de către biosisteme. Se impun desigur multe rezerve, dar demersul merită riscul erorii odată ce există o cît de slabă şansă de a înţelege ceva. Pentru a reduce totuşi la minimum aceste riscuri se vor reţine elemente ale căror participări la edificarea sistemelor vii sînt determinate. Aşa cum este bine cunoscut ciclul N-ului, C-ului, ciclul S-ului etc. din păcate se ştie foarte puţin despre ciclul H-ului. Acest fapt este cu atît mai greu de înţeles cu cît este vorba de un element primordial şi cu o poziţie absolut singulară între elementele chimice şi care face obiect de preocupare majoră în foarte multe procese enzimatice răspîndite de la cele mai simple forme de viaţă pînă la cele mai complicate. Hidrogenul este întîlnit în structurile vii sub formă de hidrogen covalent, hidrogen ionic (de ambele forme) şi uneori chiar ca hidrogen molecular. Această participare atît de diversă ilustrează, o foarte mare importanţă a acestui element pentru structurile materiale ale sistemelor vii. Ar putea fi vorba de fapt de a interpreta fenomenul vieţii prin prisma participării hidrogenului la desfăşurarea sa. În linii mari, hidrogenul are o participare de trei tipuri la structura biosistemelor: hidrogen redox, hidrogen constituţional (întîlnit în structura lipidelor, substanţelor de tip aminoacidic şi a bazelor nucleice şi alcaloizilor) şi hidrogen criptohidric (întîlnit în structura hidraţilor de carbon din care adesea el se poate separa cu uşurinţă sub formă de H_2O în virtutea unei fireşti afinităţi mai mari faţă de O decît faţă de C). Este de asemenea firesc să fie menţionat şi hidrogenul acvatic prezent în componenţa biosistemelor. În acest sens apare ca imperios necesară o anumită remarcă asupra unui punct de vedere al biosistemelor, care văd în apă (ca şi în H_2S de altfel, dar într-o măsură mult mai mică şi în circumstanţe particulare) o sursă practic inepuizabilă de hidrogen. Acest fel de a privi lucrurile se întîlneşte în mod complementar cu o altă concepţie a biosistemelor asupra sursei inepuizabile de energie, care se

cuplează cu procesul disocierii celor doi componenţi ai apei. Este vorba de cuplarea celor două mari rezerve (de energie şi de hidrogen) în procesul de importanţă planetară, pe care îl constituie fotosinteza. În realitate fotosinteza poate fi considerată pentru biosferă ca o adevărată pompă extractoare de hidrogen.

Această pompă este alimentată cu materia terestră practic inepuizabilă a hidrosferei şi cu energia cosmică (solară) încă şi mai abundentă. Într-un anumit sens este corect să se vorbească în acest sistem, despre hidrogen, ca despre un adevărat purtător material al energiei solare, cu funcţiune evidentă de combustibil. Desigur că revenirea hidrogenului la starea de combinare anterioară nu face decît să încheie ciclul (căci este logic să se ajungă cu maximum de probabilitate la combinarea H tot cu O, elementul cu electronegativitatea cea mai mare dintre toate elementele organogene). La scară planetară considerînd şi alte fenomene conexe (cum ar fi "deshidratarea" polizaharidelor implicate în fosilizarea masei lignocelulozice), procesul ar putea fi reprezentat în mod foarte schematic prin figura 1.

În această reprezentare se notează: cu ES energia solară utilizată în procesul fotosintezei, polizaharidele parietale structurale cu $(CH_2O)n$, iar carbonul fosil (cărbunii de pămînt) cu C. Aşa cum se observă din figură restituirea hidrogenului către hidrosferă are loc în două etape. O primă etapă rapidă, asociată primelor trepte ale fotosintezei (şi notată în fig. cu I, etapa fotosintetică) şi o a doua foarte lentă, care se realizează progresiv în decursul erelor geologice (notată în fig. cu II, etapa biogeochimică). În privinţa acestei desfăşurări a procesului, la nivelul biosferei cei doi atomi de oxigen ai CO_2 (la început identici) sînt trataţi diferenţiat şi separaţi de atomul de C printr-un proces desimetrizant. Desprinderea relativ mai dificilă a celui de al doilea atom nu face excepţie de la legile generale ale chimiei. Se mai observă în figura 1 două săgeţi drepte, amficefale care unesc: prima (notată cu I') oxigenul şi hidrogenul, iar cea de a doua (notată cu II') C şi CO_2. Prima defineşte desfăşurarea energetică, iar a doua desfăşurarea materială a procesului vieţii. În fine abordînd puţin şi problema circuitului carbonului trebuie menţionat faptul că o anumită parte a carbonului redus, care a fost încorporat în structura biosistemelor este restituit prin ciclul catabolic fondului de CO_2, astfel încît în mod natural funcţionarea biosferei menţine un anumit nivel al concentraţiei CO_2. Practicînd o logică simplă ar trebui ca amplificarea abiogenă a concentraţiei de CO_2 (prin activităţi industriale sau menajere de exemplu) să determine din partea biosferei o reacţie de intensificare a proceselor fotosintetice. În prezent, un asemenea efect încă nu este semnalat. În fine, revenind la problema strictă a circulaţiei hidrogenului în biosisteme s-ar

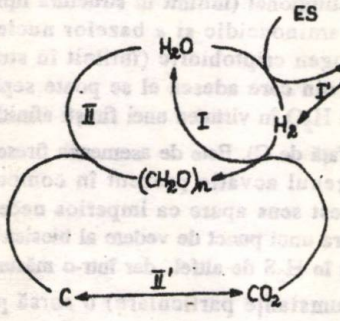


Fig. 1

impune prezentarea sumară a chestiunii hidrogenului redox, adică a felului în care hidrogenul este detaşat (translocat şi reataşat) în sistemele vii fără intervenţia energiei radiante furnizate de soare. Acest demers ar urma să evidenţieze felul în care biosistemele percep şi interpretează rolul şi structura acestui component foarte important al structurii lor. Acest lucru nu putea fi manifestat suficient de clar decît în decursul unor procese destul de rapide (aşa cum sînt cele redox în care mobilitatea este unul din elementele cele mai caracteristice). Dar în afara felului în care se rezolvă problemele extracţiei, translocaţiei şi adiţiei hidrogenului la structuri cu diferite proporţii de nesaturare. în sistemele vii ar fi deosebit de util să se observe felul în care este tratată această chestiune de către chimişti. Cu alte cuvinte, să se pună în paralel mentalitatea umană cu mentalitatea "inconştientă" a biosistemelor. Poate vor apare unele explicaţii.

Poate se va înţelege care ar fi cel mai corect sens, în care s-ar putea orienta eventualele biotehnologii ale exploatării hidrogenului. S-a preluat ideea fotolizei apei. Diferenţa a fost la catalizator, căci în timp ce biosistemele au folosit drept catalizator clorofila (un compus îndelung elaborat şi verificat în lungul unei lungi evoluţii care a probat valoarea acestui sistem) noi am privit spre metalele platinice, catalizatori excepţional de eficienţi în procesele de hidrogenare-dehidrogenare, şi care uneori la iluminare s-au dovedit capabili să absoarbă hidrogen rupînd molecula de apă. Problema delicată a survenit însă acolo unde clorofila nu mai punea nici o problemă: la separarea gazelor. S-a mai confirmat astfel încă odată (a cîta oară?) că biocataliza este un proces dirijat şi controlat riguros (sugerînd o finalitate precis selectată) în timp ce cataliza clasică este un proces, care admite încă reacţii secundare, diferite grade de orientare a moleculelor în procesul de reacţie etc, şi în general necesită un control suplimentar. Aparte însă de aceste consideraţii, se ridică problema interesantă: de ce biosistemele îşi refuză soluţia metalelor platinice (căci probleme insurmontabile de biocompatibilitate nu există). În unele situaţii (şi analiza chimică a materialului polinic al foarte multor plante o atestă) metalele platinice pot fi concentrate de plante (plante, nu animale). Cu toate acestea metalele platinice rămîn o soluţie neexploatată. Acest paradox ar putea fi explicat prin aceea că biosistemele utilizează în general elementele uşoare (primele 4 perioade) şi numai în mod excepţional pe cele ceva mai grele (perioada a-V-a), de regulă după ce au epuizat potenţialul chimic biodiversificator al primelor. Biosistemele pot desigur coexista şi cu elementele grele şi chiar uneori le pot încorpora, dar aceasta este mai curînd o situaţie excepţională decît o tendinţă evolutivă foarte actuală.În continuare se prezintă principalele sisteme biotranslocatoare ale hidrogenului şi se explică semnificaţia proceselor implicate. Cu alte cuvinte se încearcă să se analizeze partea cea mai accesibilă a problemei circulaţiei hidrogenului prin trecerea în revistă a principalilor cofactori implicaţi. Cei mai frecvenţi sunt NADP şi FAD. O poziţie particulară o are cobalamina (vitamina B_{12}) şi o arie mai restrînsă revine structurilor ditiolice de tip aminoacidic şi neaminoacidic, respectiv glutation, asparton, şi acid lipoic. NAD şi NADP acţionează sub formă criptocationică (1) şi se caracterizează prin aceea că extrage din substrat H_2 sub forma celor doi ioni complementari proton-hidrură (H^+/H^-). Acest lucru este redat în figura 2.

Aşa cum se poate observa cu multă uşurinţă agentul activ este nu sarea cuaternară de amoniu ci carbocationul format prin izomerizarea sa. Prima etapă corespunde extracţiei atomului de hidrogen, protonizat de vecinătatea oxigenului şi totodată supus atracţiei atomului de azot bogat în electroni. Acest fapt determină formarea unei sări cuaternare de amoniu (accentuînd

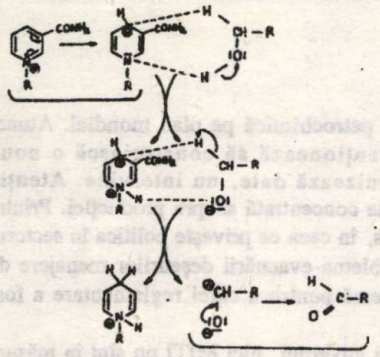


Fig. 2

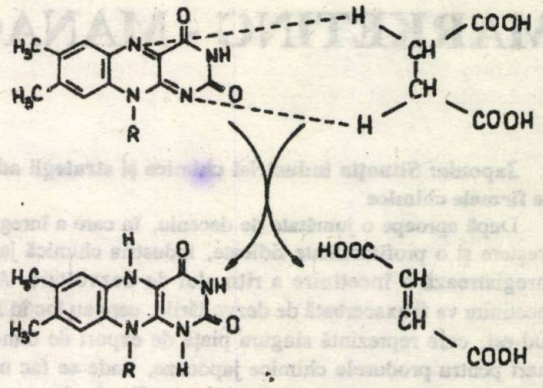


Fig. 3

caracterul cationic al compusului) şi apariţia anionului alcoxid în care atracţia dubletului de legătură (C-H) de către carbon scade în mod pronunţat uşurînd în etapa următoare desprinderea sa ca ion H^-. În acest moment se formează un nou carbocation (de fapt un amfion) prin a cărui redistribuţie a electronilor apare compusul carbonilic. Este remarcabilă în această privinţă ordinea scindării celor doi ioni de H, primul fiind ionul H^+ în acord cu faptul că electrononeutralitatea hidrogenului admite o uşoară prevalenţă a caracterului metalic, aşa cum întregul sistem periodic al elementelor este dominat de metale. Oare de ce?, căci biosistemele sînt capabile să opereze şi direct cu anionul H^-. O altă caracteristică a acestui proces este aceea că scindarea hidrogenului în această situaţie este posibilă numai în condiţiile existenţei unei legături polare (O-H), deci donorul este un substrat oxidat (şi oxigenat). NAD(P) are în acest sens o situaţie simetrică, atomul de azot piridinic fiind glicozidic legat de restul glucidic (adică la nivelul maxim de oxidare - cel carbonilic). Un alt cofactor implicat în translocarea hidrogenului este FAD(FMN). Principalul mod de acţiune este vizibil în figura 3.

În afara unor chestiuni mai delicate de mecanism, cum ar fi participarea uneori şi a unor metale (şi nu chiar metale oarecare ci un Mo "smuls" din centura siamezilor: Zr/ Hf; Nb /Ta; Mo/W etc.) sau extracţia unui atom de H sau formarea unui derivat radicalic al FAD (2) şi nu în ultimul rînd posibilitatea cedării celor doi atomi de H unei molecule de O_2 cu formarea H_2O_2, există unele considerente care trebuiesc reţinute în paralel cu NAD(P). FAD extrage H din substraturi reduse cum ar fi acizii graşi (de fapt alcani cu o grupare COOH terminală). Ulterior, odată cu apariţia ciclului Krebs al acizilor tricarboxilici a fost folosit şi la dehidrogenarea acidului succinic. Structura heterociclică a FAD se leagă de un derivat de tip glucidic printr-o legătură care nu este glicozidică tocmai datorită gradului de reducere mult mai pronunţat al acestui derivat (o riboză cu grupă carbonil "redusă" la alcool primar). Iată deci diferenţele: NAD(P) extrage H legat polar şi o face prin mecanism polar sub formă de perechi de ioni (H^+/H^-), de la substraturi oxidate şi are el însuşi la legătura C-N un grad de oxidare (biomimetism). FAD extrage H legat nepolar, de la substraturi reduse şi are el însuşi la legătura C-N un grad de oxidare inferior celui de la NAD (biomimetism). Sesuţine caracterul mai recent al NAD(P) faţă de FAD şi se crede că acest lucru concordă cu caracterul mai reducător la apariţia vieţii pe pămînt. Desigur acest punct de vedere va trebui confruntat şi cu unele date genetice. În fine, pentru a profita de apropierea de problema condiţiunilor reducătoare este momentul să se amintească problema compuşilor reducători cu sulf. În această direcţie se pot menţiona acidul lipoic, glutationul şi aspartonul. În ceea ce priveşte acidul lipoic acesta este nu numai o disulfură oxidată sau un 1,2 ditiol, ci în acelaşi timp (şi lucrul acesta este relevant) şi un acid "gras". S-a spus gras înţelegînd prin aceasta că aparţine în mod cert metabolismului acizilor graşi deşi stricto sensuu, adică din punctul de vedere al masei moleculare, el este o jumătate de acid gras. În orice caz trebuie remarcat faptul că în cursul evoluţiei problema transportatorilor de H prin compuşi ditiolici a alunecat în competenţa metabolismului aminoacidic (glutation, asparton), probabil şi datorită altor consideraţiuni de evoluţie biochimică, aşa cum ar fi rolul legăturilor S-S în structurarea proteică. Dar cofactorul cel mai elaborat, care participă la translocarea H, rămîne în mod incontestabil vitamina B_{12} (3). Aceasta este capabilă să determine migrări 1-2 ale atomului de H la atomii de C legaţi prin legătură simplă cu transferul în locul atomului de H a unei alte grupări.

Ceea ce este cu adevărat remarcabil este faptul că acest transfer al hidrogenului se face ca H^- nu ca H^+. Iată deci cum la capătul (actual) evoluţiei biochimice biosistemele au ajuns pentru H în zona metaloidică a electroneutralităţii sale. În fapt biochimia, aşa cum este ea practicată de biosisteme, este o interpretare proprie a chimiei, dar una plină de respect. Învăţînd din această lecţie a naturii nu vom putea aspira la realizare de biotehnologii, fără o temeinică studiere a fundamentelor şi subtilităţilor chimiei.

Bibliografie

1. KARLSON, P. "Manual de Biochimie", Ed. Medicală, Bucureşti, 1967, p. 116
2. KARLSON, P. "Manual de Biochimie", Ed. Medicală, Bucureşti, 1967, p. 118
3. LEHNINGHER, A.L. "Biochimie", Ed. Tehnică, Bucureşti, I 1987, p. 330,

M. Zamfir

Japonia: Situaţia industriei chimice şi strategii adoptate de firmele chimice

După aproape o jumătate de deceniu, în care a înregistrat o creştere şi o profitabilitate ridicate, industria chimică japoneză înregistrează o încetinire a ritmului de dezvoltare. Această încetinire va fi exacerbată de dezvoltările, care au loc în Asia de sud-est, care reprezintă singura piaţă de export de dimensiuni mari pentru produsele chimice japoneze, unde se fac multe şi importante investiţii în petrochimie. Explozia producţiei petrochimice în această zonă ameninţă să creeze un dezechilibru, în ceea ce priveşte oferta şi cererea de olefine şi produse petrochimice în regiune şi, în acelaşi timp, aprovizionarea cu nafta, pe care se bazează 95% din producţia petrochimică japoneză, ar putea deveni dificilă.

Astfel pe piaţa Asiei de sud-est, cît şi pe piaţa internă, firmele chimice japoneze se confruntă cu o concurenţă sporită. Companii vestice ca BP, Dow Chemical, Shell şi Exxon construiesc capacităţi în Asia şi în zona Pacificului, în timp ce altele dobîndesc o pondere din ce în ce mai mare pe piaţa internă a Japoniei, mai ales în domeniul produselor chimice speciale, domeniu în care firmele din Statele Unite ale Americii şi Europa îşi extind rapid activitatea.

Pentru a veni în întîmpinarea acestor tendinţe, principalele firme japoneze fac eforturi în direcţia dezvoltării fabricării de produse cu valoare adăugată şi în direcţia extinderii activităţii în afara Japoniei. Dar, întrucît principalele firme japoneze sînt firme de dimensiuni medii, cu capital şi investiţii în cercetare-dezvoltare limitate, acestea se bazează pe ascendentul tehnic pentru a face faţă concurenţei.

Preşedintele companiei Mitsui Petrochemical Industries apreciază declinul economic al Japoniei ca fiind mai rapid şi mai accentuat decît apreciază agenţia guvernamentală de planificare economică, aceasta din urmă menţionînd doar o uşoară tendinţă regresivă şi considerînd economia ca fiind solidă. Profiturile firmei Mitsui Petrochemical au scăzut cu peste 35%, potrivit preşedintelui firmei. Acelaşi aprecia, la sfîrşitul anului 1991, că pentru perioada aprilie-septembrie 1991 unele companii japoneze vor înregistra o scădere a cîştigurilor de 30-50%. În condiţiile în care 85% din producţia industriei chimice japoneze este vîndută în Japonia, scăderea cererii interne are un impact major asupra industriei chimice.

Preşedintele firmei Sumitomo Chemical, care este în acelaşi timp şi preşedintele Japan Chemical Industry Association (JCIA; Tokyo) apreciază că situaţia va fi dificilă în viitor, dacă recesiunea va afecta echilibrul între cererea şi oferta de etilenă, echilibru care a fost destul de bun după restructurarea de la începutul anilor '80. Potrivit declaraţiilor preşedintelui firmei Sumitomo, companiile doresc să menţină echilibrul între cerere şi ofertă voluntar, nu prin instituirea unei legi, ci printr-o bună armonie în cadrul industriei. În timpul restructurării de la începutul anilor '80 producătorii japonezi de etilenă au format un cartel sub îndrumarea Ministerului pentru Comerţ Internaţional şi Industrie (MITI, Tokyo) şi au redus capacităţile cu 36%.

În ultimii ani rolul jucat de MITI s-a schimbat. Din 1988, cînd poliolefinele au fost scoase din legea restructurării, rolul jucat de MITI în menţinerea echilibrului între cerere şi ofertă a însemnat elaborarea unor previziuni pe termen scurt şi mediu. MITI efectuează statistici bianuale pentru Japonia şi o previziune pentru o perioadă de cinci ani curpinzînd date referitoare la industria petrochimică pe plan mondial. Atunci cînd o companie intenţionează să construiască o nouă capacitate, MITI furnizează date, nu intervine. Atenţia ministerului nu mai este concentrată asupra producţiei. Printre noile domenii de interes, în ceea ce priveşte politica în sectorul chimic, se numără problema evacuării deşeurilor menajere de material plastic, problemă pentru a cărei reglementare a fost dată o lege în 1990.

Se apreciază că nici guvernul, nici MITI nu sînt în măsură să indice companiilor ce au de făcut. Luarea deciziilor de către companii este influenţată de Japan Petrochemical Industry Association şi de către bănci, în principal de către Industrial Bank of Japan (IBJ).

Preşedintele firmei Sumitomo Chemical subliniază faptul că industria doreşte să-şi păstreze independenţa, arătînd că în condiţiile pieţei libere de astăzi preţurile nu pot fi menţinute printr-un cartel. Potrivit opiniei aceluiaşi, fiecare companie va trebui să acţioneze individual, dar acestea pot purta discuţii, se pot înţelege unele cu altele şi pot înregistra consens.

Balanţa comercială a Japoniei este deficitară şi, potrivit aprecierii preşedintelui firmei Sumiomo Chemical, singura modalitate de obţinere a unui avantaj concurenţial este îmbunătăţirea tehnologiilor. Preşedintele firmei Sumitomo Chemical menţionează, de asemenea, că nu se aşteaptă ca industria chimică japoneză să-şi menţină forţa.

Se apreciază că acţionarea împotriva reducerii costurilor reprezintă o responsabilitate socială a firmelor japoneze, care nu pot reduce brusc efectivele forţei de muncă, aşa cum fac firmele vestice în condiţii de recesiune. Mitusi Totasu a investit în automatizare pentru a reduce costurile, situaţie în care cei aproape 300 de muncitori afectaţi au trebuit reîncadraţi în cadrul grupului.

Războiul din Golf a reamintit, în mod dureros, Japoniei de dependenţa sa de aprovizionarea cu nafta din Orientul Mijlociu. 95% din producţia petrochimică a Japoniei se bazează pe nafta, care, în proporţie de 80% provine din Orientul Mijlociu. JPCIA consideră că intrarea în funcţiune a capacităţilor de etilenă în Coreea de Sud va accentua deficitul de nafta. JPCIA intenţionează să extindă utilizarea altor materii prime, cum ar fi LNG sau LPG grele şi încearcă să dezvolte noi surse de aprovizionare. Utilizarea unor materii prime noi a fost împiedicată de o taxă la care erau supuse importurile de LPG şi care făceau ca acestea să coste mai scump decît nafta - deşi preţul internaţional al LNG este mai mic decît preţul naftei! Atît JCIA cît şi MITI au cerut guvernului să execepteze LNG de la această taxă şi se speră ca în 1992 acest lucru să se realizeze. Se intenţionează ca dependenţa de nafta a Japoniei să scadă la 60%.

Pentru 1995, MITI prevede capacităţi de etilenă de 7,1 mil t ca urmare a intrării în funcţiune a trei instalaţii de cracare: o instalaţie de 450000 t/an la Mitsubishi Petrochemical/MKC, care era prevăzută să intre în funcţiune la mijlocul anului 1992; o instalaţie de 600000 t/an construită de un consorţiu condus de firma Maruzen, incluzînd firmele Sumitomo şi Mitsui Petrochemical şi o instalaţie de 45000 t/an, care urmează să intre în funcţiune în 1995, a firmei Tosoh.

MITI apreciază cererea de etilenă în 1995 la 6,8 mil. t. După 1995 este prevăzută construirea a altor trei instalaţii de cracare: una a firmei Ube Industries, cu o capacitate de 500000 t/an şi care s-ar putea să se realizeze sub forma unei societăţi mixte cu Nippon Petrochemicals şi alte două ale firmelor Asahi

Chemical şi Showa Denko, fiecare cu o capacitate de 300000 t/an.

Gradul de utilizare a capacităţilor de etilenă - în prezent puţin sub 100 % - va ajunge la 90 % în 1995.

Potrivit aprecierilor preşedintelui firmei Sumitomo Chemical, industria are nevoie de concurenţă pentru stimularea îmbunătăţirilor economice şi tehnice, dar concurenţa prea intensă va împiedica creşterea viitoare. Preşedintele firmei Sumitomo este adeptul schimburilor tehnice, subliniind faptul că dacă, anii 1980 au fost ani ai concurenţei, anii 1990 trebuie să fie "ani ai concurenţei şi ai coordonării".

Realizarea unor schimburi tehnice este deja evidentă; cele trei instalaţii de etilenă prevăzute a intra în funcţiune pînă în 1995 implică parteneri, aşa cum se întîmplă şi în cazul unor proiecte pentru poliolefine. Cele patru grupuri de marketing pentru poliolefine, înfiinţate în cadrul programului de restructurare, Mitsubishi, grup ce include MKC şi Mitsubishi Petrochemical; Mitsui, cu Mitsui Petrochemical şi Mitsui Toatsu; Union Group incluzînd Sumitomo, Maruzen, Tosoh şi Ube; şi grupul Ace, incluzînd Showa Denko, Idemitsu, Tonen şi Asahi Chemical - reduc competiţia. Potrivit aprecierilor unor funcţionari ai MITI aceste grupuri nu se vor menţine.

Preşedintele firmei Tosoh consideră că restructurarea este absolut necesară pentru ca industria chimică japoneză să-şi menţină poziţia pe plan mondial, dar faptul că este necesară nu înseamnă că se va şi produce. Se prevede de către unii producerea unor fuziuni în cadrul grupurilor de marketing pentru poliolefine.

Motivul pentru care Japonia nu are companii de dimensiunile unor BASF, Du Pont sau Dow îl constituie intervenţionismul practicat de guvern, apreciază preşedintele firmei Mitsubishi Gas Chemical. Acelaşi consideră că, dacă în anii '80 s-ar fi adoptat o atitudine de tip "laisez faire", unele companii ar fi murit şi altele ar fi devenit mai puternice. Preşedintele firmei Tosoh afirmă că în cadrul consiliilor de conducere se poartă discuţii neformale referitoare la restructurare, dar culturile corporative independente repezintă un obstacol. În plus, reglementările Japan Fair Trade Comission sînt foarte stricte. Preşedintele firmei Tosoh consideră ca fiind necesare discuţii pentru investiţii mai mari, pe termen lung, sau pentru efectuarea în comun a activităţii de cercetare-dezvoltare.

Preşedintele firmei Sumitomo Chemical nu se aşteaptă la realizarea unor avantaje imediate, afirmînd că este mai bine pentru companii să se mobilizeze, să lucreze mai mult, să găsească posibilităţi de a realiza profituri şi să-şi îmbunătăţească performanţele. Fuziunile pot crea o companie mai mare, dar performanţele pot să nu fie satisfăcătoare, mai ales în cazul unor fuziuni, care nu s-au făcut pe bază de consens.

Compania Mitsubishi Kasei (MKC) încearcă să îmbunătăţească integrarea şi cooperarea între comapaniile afiliate. Pentru investiţii în afara Japoniei MKC colaborează cu alte companii din cadrul grupului Mitsubishi.

În cumpărarea firmei Aristech au fost implicate toate cele patru firme chimice Mitsubishi.

Una dintre cele mai avansate firme japoneze, în ceea ce priveşte globalizarea, este Dainippon Ink & Chemicals (DIC; Tokyo), care are peste 150 de filiale în afara Japoniei şi realizează 4[illegible] % din vînzări peste mări. Preşedintele firmei DIC afirmă că atingerea nivelului de globalizare la care se află firma a fost posibil datorită faptului că principala activitate a acesteia o constituie produsele chimice speciale.

Situaţia industriei chimice japoneze a determinat firmele chimice din această ţară să adopte o serie de noi strategii de dezvoltare.

Mitsubishi Kasei (MKC), companie chimică situată pe primul loc în Japonia, şi-a propus să majoreze activitatea sa în domeniul produselor funcţionale, astfel încît aceste produse să reprezinte, în 1995, 50% din vînzările totale, faţă de 35% în prezent (cu 10 % mai mult decît cu 10 ani în urmă cînd reprezentau 10 % din vînzări). Totuşi, produsele petrochimice rămîn produse cheie, mai ales în zona Asiei şi a Pacificului. În plus faţă de majorarea capcităţilor de etilenă de la 450 mii t/an la 510 mii t/an în 1992 (investiţie pe care o face împreună cu Mitsubishi Petrochemical), printre produsele, care vor înregistra creşteri în cadrul MKC, se numără polietilentereftalatul (PET), acidul tereftalic pur (PTA) şi oxoalcoolii.

În domeniul răşinilor PET, MKC a format trei societăţi mixte cu Hoechst şi Hoechst Celanese, acoperind Japonia, Statele Unite şi Europa. O a doua alianţă în domeniul vopselelor va include realizarea producţiei în Indonezia. Firma apreciază că este posibilă realizarea şi a altor acorduri, probabil în domeniul răşinilor.

Creşterea rapidă a cererii de fibre poliesterice în Asia de sud-est a făcut MKC să participe la realizarea unei noi instalaţii pentru PTA în Indonezia prin tehnologia sa de oxidare într-o singură etapă. Firma vizează lansarea PTA prin societăţi mixte în Asia de sud-est şi America, la mijlocul acestui deceniu. MKC deţine 60 % dintr-o nouă instalaţie de PTA din Coreea (instalaţia urmează să intre în funcţiune în 1993) şi o parte dintr-o instalaţie deja existentă din aceeaşi ţară. Firma MKC deţine o tehnologie proprie pentru fabricarea oxoalcoolilor şi are intenţia de a face investiţii în acest domeniu.

Medicamentele, care reprezintă 10 % din vînzările MKC, utilizează 25 % din bugetul companiei pentru cercetare-dezvoltare, ceea ce reprezintă un minim. În America de Nord firma MKC se concentrează asupra produselor pentru industria informatică şi a materialelor electronice, mai curînd decît asupra produselor petrochimice.

În cadrul firmei *Sumitomo*, principalele activităţi, care vor înregistra creşteri, sînt cele legate de materialele plastice, produse agro-chimice, fibră de carbon şi aluminiu. Activitatea de cercetare-dezvoltare a firmei va fi în principal orientată către dezvoltarea de produse chimice speciale, care pot fi greu imitate. Sumitomo intenţionează să extindă activitatea sectorului său de produe chimice speciale. În prezent, acest tip de produse incluzînd vopsele, răşini de finisare şi produse agro-chimice (printre care piretroizii reprezintă produse principale, care în proporţie de 60 % se vînd în afara Japoniei) - reprezintă 40 % din vînzările firmei. Pe termen lung compania Sumitomo are în plan implantarea în Europa. Pentru vînzările de medicamente Sumitomo are acorduri de marketing cu firmele ICI, Wellcome şi Upjohn. Compania are societăţi mixte cu Hercules pentru fibră de carbon şi cu Akzo pentru răşini aramidice în Olanda, activitate pe care doreşte să o extindă şi în Japonia. Printre principalele deziderate ale companiei Sumitomo se numără întărirea activităţii de cercetare-dezvoltare, a activităţii de marketing şi a reţelei de distribuţie a produselor.

Compania *Toray Industries*, principalul producător japonez de fibre a lansat un plan de dezvoltare a companiei, de management de grup şi de globalizare. Sectoarele prevăzute să înregistreze creşteri includ filmul poliesteric, materiale sintetice diversificate, medicamentele şi materialele electronice. Compania Toray investeşte în capacităţi pentru ABS în Malaezia, fibre nylon în Tailanda şi fibra carbon în Franţa (cu Elf Aquitaine). De asemenea, firma are în plan construirea unei noi capacităţi pentru film poliesteric în S.U.A. Toray intenţionează să majoreze ponderea producţiei de fibre de calitate la 80 % din totalul activităţii sale. Compania are societăţi mixte cu Du Pont pentru fibre aramidice Kevlar, în S.U.A. şi pentru fibre Spandex în Asia de sud-est şi este în căutare de alianţe în Europa sau în Statele Unite. În domeniul

medicamentelor, compania Toray produce beta / interferon şi prostaglandină prin cultivarea de celule umane şi vizează realizarea de tehnici mai eficiente de inginerie genetică.

Compania *Dainippon Ink & Chemicals* (DIC) afirmă că ocupă primul loc în lume în ceea ce priveşte cernelurile, pentru care deţine pe piaţa mondială o pondere de 15 - 20 %. De la achiziţionarea în 1987 a companiei Reichhold şi a tehnologiei pentru răşini sintetice, DIC a devenit o companie chimică generală diversificată, care deţine poziţii principale la nivel mondial pentru cîteva răşini sintetice. Potrivit afirmaţiilor preşedintelui compaiei DIC, companiile trebuie să activeze într-un domeniu în care pot ocupa primul loc; dacă nu pot ocupa locul unu sau doi într-un domeniu este mai bine să părăsească domeniul respectiv. Compania DIC a renunţat la unele dintre activităţile sale şi încă altele ar putea fi, de asemenea, vîndute. Exporturile şi activităţile de peste mări reprezintă aproximativ 45 % din vînzările firmei DIC. În 1991 firma şi-a majorat capacităţile la cea mai mare parte a instalaţiilor sale de cerneluri din Asia de sud-est. Investiţiile firmei din S.U.A şi Europa sînt orientate în direcţia modernizărilor şi a construirii unui nou centru de cercetare pentru cerneluri lîngă Frankfurt.

Directorul firmei *Showa Denko* afirmă că, fără trecerea la fabricarea de produse speciale, nu crede că firma va putea supravieţui. Compania Showa s-a asociat cu compania Himont în vederea întocmirii unui studiu de fezabilitate pentru o instalaţie de producere a polimerilor în Japonia, pe baza procedeului Catalloy elaborat de firma Himont. Dacă se va decide construirea instalaţiei, acest lucru se va face prin înfiinţarea unei societăţi mixte între cele două companii implicate. Către sfîrşitul anului 1991 urma să intre în funcţiune o nouă instalaţie de hidrofluorocarbon 134a (HFC-134a), pe baza procedeului Showa. Prin intrarea pe piaţă a firmelor Du Pont, ICI şi Daikin se apreciază că în următorii doi, trei ani în Japonia s-ar putea înregistra supraofertă de HFC-134a. Firma Showa Denko este implicată, de asemenea, în dezvoltarea unui material plastic puternic degradabil.

Costul ridicat al activităţii de cercetare-dezvoltare va determina compania Showa să fie selectivă în acest domeniu şi să lucreze mai strîns cu filialele şi partenerii din cadrul societăţilor mixte. În ceea ce priveşte materialele electronice, eforturile firmei se concentrează asupra fosfurii de galiu şi arseniurii, pentru care compania Showa Denko se numără printre primii doi producători din Japonia. Preşedintele companiei afirmă că s-ar putea ca aceasta să renunţe la activitatea sa în domeniul îngrăşămintelor; recent firma a renunţat la filiala Showa Kasei Chemical Fertilizer.

Principalele produse de dimensiuni medii ale companiei *Mitsubishi Gas Chemical* (MGC) includ îngrăşăminte, produse aromatice, anhidridă ftalică şi PTA. Potrivit afirmaţiilor directorului firmei, aceasta este implicată în dezvoltarea de produse mai sofisticate. Se intenţionează dezvoltarea polimerilor cu utilizări tehnice şi a produselor electrochimice şi extinderea pe pieţele de peste mări. Firma va investi 15 % din vînzări (205 mrd/y) în domeniul polimerilor cu utilizări tehnice (pentru activitatea de cerceare-dezvoltare, aplicaţii, vînzări şi marketing) cu intenţia de a extinde această activitate astfel încît să reprezinte 20 % din vînzările firmei, în 3-4 ani.

În ceea ce priveşte produsele anorganice, MGC este principalul producător japonez de peroxid de hidrogen. Pentru acest produs firma construieşte o nouă instalaţie în Indonezia şi exploatează, în cadrul unei societăţi mixte cu Du Pont şi Eka Nobel, instalaţii în Noua Zeelandă.

În domeniul produselor aromatice, MGC utilizează un proces propriu de fabricare a m-xilenului utilizat la fabricarea acidului naftalen-dicarboxilic. Firma utilizează, de asemenea, m-xilen pentru fabricarea de acid izoftalic, în cadrul unei societăţi mixte cu Amoco. Alţi derivaţi includ agenţi de reticulare pentru răşini epoxi şi, în reacţie cu acid adipic, o poliamidă rezistentă cu absorbţie redusă de apă şi cu o impermeabilitate ridicată la gaz în comparaţie cu PA 6 şi PA 6,6. Licenţa acestei tehnologii a fost preluată de firma Solvay.

MGC utilizează p-xilen la fabricarea de acid tereftalic în cadrul unei societăţi mixte cu firma Toyobo şi o-xilen pentru fabricarea de anhidridă ftalică. Pentru producţia de poliacetal, MGC este implicată într-o societate mixtă în Coreea şi va înfiinţa o societate mixtă, în acelaşi scop, în SU.A. La sfîrşitul anului 1991 era în curs de desfăşurare un acord în domeniul ditribuţiei încheiat cu firma Olin. Alte posibilităţi de colaborare în S.U.A. ar fi cu compania Himont în domeniul PPE modificat.

Potrivit aprecierilor directorului său, firma *Idemitsu Petrochemical* (cu o capacitate de etilena de circa 800 mii t/an) poate fi un furnizor eficient de produse de bază. În afara Japoniei, Idemitsu participă, împreună cu BP Chemicals şi Petronas, la construirea unui complex petrochimic în Malaezia. Conducerea firmei apreciază că pînă în anul 2010 alte ţări din cadrul ASEAN, precum şi China şi Vietnamul vor deveni pieţe mai mari şi rezervele de petrol şi gaze din aceste ţări vor putea fi dezvoltate de compania Idemitsu. Apreciind că Europa şi S.U.A. sînt importante, conducerea firmei Idemitsu apreciază că aceasta trebuie să fie competitivă şi un bun furnizor, în primul rînd în Asia. Idemitsu are o mică unitate de compoundare în Statele Unite pentru a servi pe clienţii japonezi de acolo şi intenţionează să construiască şi instalaţii de producţie.

Compania *Nipon Petrochemicals* îşi continuă eforturile de extindere a activităţii în ceea ce priveşte produsele de bază, eforturile de globalizare şi extindere a activităţii sectorului de produse chimice speciale. Investiţiile firmei, care au totalizat 27 mrd Y în anii 1988, 1989 şi 1990, urmau să totalizeze 20 mrd Y în 1991. Capacităţile totale de PEJD, PEID şi PP ale firmei urmează să se dubleze la 600 mii t/an în 1996. Unul dintre dezideratele firmei îl constituie asigurarea necesarului de olefine din surse proprii. În prezent Nippon, care cumpără 150 mii t/an de etilenă, negociează cu Ube Industries şi Mitsui Toatsu construirea unei noi instalaţii de cracare cu o capacitate de 500 mii t/an în vestul Japoniei. Participarea celor trei companii ar urma să fie egală, iar construcţia noii instalaţii ar urma să se încheie la sfîrşitul anului 1995.

Compania Nippon şi-a început acţiunea de globalizare a activităţii prin înfiinţarea a două subsidiare în Statele Unite: Nisseki Chemical Texas Group (înfiinţată în 1989 în Pasadena, Texas), care se pregăteşte să fabrice, utilizînd tehnologia Nippon, 10 mii t/an solvent de înaltă calitate SAS (Super Aromatic Solvents) pentru hîrtie de copiat fără carbon şi Amoco Nisseki CLAF, care va începe să fabrice poliolefine stratificate încrucişat (cross - laminated polyolefin) la Roanoke.

În ceea ce priveşte produsele speciale, Nippon doreşte să realizeze o sporire a vînzărilor de la 30 mrd Y la 50 mrd Y în 1993 şi la 100 mrd Y către anul 2000 şi să construiască un nou centru de producţie.

Mitsubishi Petrochemical vizează efectuarea de investiţii în produse de mare tonaj, în principal în instalaţia de cracare, ce urmează să se construiască la Kashima. Planul său de investiţii pentru cinci ani prevede 300 mrd Y din care 70 % sînt destinaţi pentru modernizări şi dezgîtuiri ale producţiei. În următorii cinci ani instalaţia de stiren a companiei de la Yokohama va fi demolată şi resconstruită. Restul de 30% va fi utilizat pentru finanţarea activităţii de cercetare -dezvoltare, punîndu-se accentul pe produsele chimice speciale, în scopul dublării vînzărilor şi al creşterii ponderii vînzărilor în afara Japoniei la 30 % către anul 2000, de la 10 % în prezent.

Mitsubishi studiază posibilitatea construirii unui nou complex petrochimic în S.U.A., în zona oraşului Houston.

PRIMELE 20 DE FIRME CHIMICE JAPONEZE

(situaţie la sfîrşitul lunii martie 1991; in mrd Y; 1$ = 130Y)

Firma	Vînzări de produse chimice	Sch. faţă de anul precedent %	Vînzări totale	Profit net	Sch. faţă de anul precedent %	Cheltuieli R&D	Cheltuieli de capital
Mitsubishi Kasei	770,5	5	770,5	18,5	3	40	41
Sumitomo Chemical x)	689,8	19	716,8	16,5	- 18	37,1	58,8
Asahi Chemical Industries	562,7	7	965,2	38,6	20	44	77,6
Toray Industries	523,3	5	585,4	29	- 8	30,1	47,7
Takeda Chemicals Ind.	490,7	- 8	550,9	37,1	- 1	49,4	49,4
Mitsubishi Petrochemical	434,4	13	434,4	25,9	- 18	21	44,4
Dainippon Ink & Chemical	388	8	505,2	8,3	- 5	22	28,4
Showa Denko x)	370,3	10	569,7	11,3	- 16	48,6	22
Idemitsu Petrochemical	361,1	13	361,1	13,6	13	-	-
Asahi Glass x)	351,0	- 4	1018	40,5	- 12	40	87,8
Mitsui Petrochemical Ind.	330,8	11	330,8	11,7	- 39	24,5	28,2
Sankyo	325,1	7	336	20,1	69	26,4	11,1
Mitsui Toatsu Chemicals	324,2	4	436,6	12,4	3	21,1	43
Teijin	308,1	5	325,7	20,3	- 5	21,1	37,7
Kuraray	277	18	277	10,4	43	10,6	17,1
Mitsubishi Rayon	275,4	7	275,4	6,1	9	14,4	31,4
Tosoh	262,7	45	325,9	- 5,3	-	16,1	21,1
Kyowa Hakko Kogyō	223,7	5	302	9,3	- 7	16,7	13,6
Toyobo	204,9	0	338,5	6,3	- 14	9,7	18,6
Kaneka	204,5	10	232,6	9,8	8	11,5	25,8

x) Situaţie la sfîrşitul anului 1990; Sursa: Comline International (Tokyo)

O posibilitate ar fi realizarea investiţiei la unul din amplasamentele firmei Aristech cumpărată de Mitsubishi. În Europa, compania Mitsubishi ar dori să penetreze prin intermediul unei societăţi mixte, negocieri în acest sens fiind în curs de desfăşurare în Marea Britanie. În Asia de sud-est compania caută să participe la realizarea unor proiecte complexe. Pentru realizarea acestui deziderat firma a avut negocieri cu un grup vestic pentru construirea în regiune a unei instalaţii de producţie; decizia urmează a fi luată către anul 1995.

Compania *Mitsui Petrochemical* intenţionează să despartă (50/50) activităţile sale în domeniul produselor chimice de mare tonaj de activităţile în domeniul produselor chimice speciale. Acest ultim sector deţine o pondere de 22 % în cadrul vînzărilor. Produsele de mare tonaj, de care se ocupă compania Mitsui includ PTA, fenol şi derivaţi, PE şi PP, pentru care dispune de o capacitate de 550 mii t/an. Mitsui este unul din principalii producători japonezi de PTA, pentru care dispune de o tehnologie proprie, dezvoltată împreună cu Amoco. Compania intenţionează să-şi extindă activitatea în Asia de sud-est, în principal în China.

Pentru poliolefine compania Mitsui a dezvoltat un catalizator prin a cărui utilizare se pot produce PEJD, PEID şi PP în aceeaşi instalaţie şi va construi o unitate de producţie cu o capacitate de 100 mii t/an.

Produsele chimice speciale, care fac obiectul activităţii companiei, includ terpolimer, etilenă, propilenă, răşini de modificare a polimerilor Tafmer, hidrochinonă şi produse neţesute. Compania intenţionează să-şi extindă activităţile legate de produsele chimice de bază şi polimeri în Asia de sud-est şi activităţile legate de produse chimice speciale în Statele Unite şi Europa - este vorba de discuri optice bazate pe poliolefine amorfe speciale. O companie americană a cerut firmei Mitsui să realizeze echipamentul original pentru fabricarea discurilor. Firma Mitsui este implicată în dezvoltarea unei substanţe pesticide, care să nu pună probleme ecologice, împreună cu o

firmă vestică producătoare de produse chimice pentru agricultură. Peliculele şi răşinile de modificare a polimerilor Tafmer sînt considerate de conducerea firmei ca posibile domenii de colaborare.

Realizarea dezideratului de extindere a activităţii în domeniul produselor chimice speciale necesită mari eforturi de cercetare-dezvoltare. Pentru recuperarea cheltuielilor este necesară o piaţă foarte mare şi în Statele Unite şi Europa, afirmă conducerea companiei, Mitsui a înfiinţat cu ICI o societate mixtă - Image Polymers Europe - pentru toner pe bază de răşini pentru maşini de copiat şi este pe punctul de a anunţa înfiinţarea unei societăţi mixte pentru realizarea de amestecuri polimerice în Europa pentru noua uzină de automobile din Marea Britanie a firmei Honda. Amino-acizii, poliimidele (pentru care are o instalaţie de 300 t/an) şi insecticidele fără halogen şi sulf considerate domenii de activitate promiţătoare pentru compania Mitsui.

Compania *Tosoh* vizează majorarea vînzărilor în afara Japoniei, inclusiv exporturile, astfel încît acestea să reprezinte circa un sfert din veniturile totale, faţă de 13 % cît reprezintă în prezent. Compania intenţionează să realizeze acest deziderat prin extinderea bazei sale de producţie. În acest sens se doreşte realizarea de capacităţi de producţie în S.U.A., dar se apreciază că este dificil de făcut primul pas. Astfel, conducerea firmei menţionează că produse ca PVC necesită o bună susţinere din punct de vedere al aprovizionării cu materii prime, iar găsirea unui amplasament pentru producţia de etilenă şi clor reprezintă o problemă destul de dificilă. O posibilitate ar fi cumpărarea unei cote de participare, căutîndu-se în acest scop un partener adecvat, apreciază conducerea firmei Tosoh.

Problema prioritară a firmei Tosoh o reprezintă însă intenţia sa de a construi o nouă instalaţie de cracare în Japonia. De asemenea, firma va dezgîtui capacităţile sale de PVC din Japonia şi are în vedere ţări din Asia şi chiar Filipinele, care au nevoie de capacităţi substanţiale. Compania Tosoh vizează creşterea vînzărilor şi extinderea activităţii sale în domeniul produselor speciale incluzînd sisteme medicale de diagnosticare, produse electronice şi discuri magno-optice.

XXXChemical Week, 27 noiembrie 1991, p.33

G.O.

Calitatea - cheie a succesului

Compania Dow Chemical a dus întotdeauna o politică de îmbunătăţire constantă a produselor şi serviciilor oferite clienţilor, considerînd că aceasta este calea ce trebuie urmată pentru menţinerea competitivităţii pe piaţă. Se apreciază că astăzi, mai mult ca oricînd, exigenţele clienţilor se modifică. În afară de furnizarea produselor specifice este necesar să se răspundă exigenţelor clienţilor la un nivel extrem de ridicat. Acestor exigenţe nu le poate răspunde decît o structură armonioasă, coordonată şi orientată către excelenţă; o structură în care fiecare funcţiune operativă este parte integrantă şi contribuie la procesul complex şi continuu de îmbunătăţire a activităţii întreprinderii şi care are ca obiectiv realizarea succesului de către client.

Liniile directoare pentru realizarea acestui obiectiv sînt conţinute de programul elaborat de compania Dow Chemical "Quality Performance Process" şi pot fi sintetizate după cum urmează:

- implicarea directă a conducerii întreprinderii, care stabileşte în fiecare an domeniile prioritare;
- implicarea directă a conducătorilor intermediari, care realizează, în cadrul atribuţiunilor pe care le au, directivele stabilite şi furnizează colaboratorilor resursele pentru a realiza aceste directive;
- implicarea directă a fiecărui angajat al companiei Dow în procesul de continuă îmbunătăţire, în limitele competenţei funcţiei şi în cadrul grupurilor interfuncţionale.
- evaluarea rezultatelor obţinute.

Un element fundamental al programului îl constituie "procesul calităţii", care curpinde: aprecierea critică a situaţiei existente; proiectarea unei situaţii optime; identificarea punctelor critice şi a modalităţilor de a le depăşi; plan de acţiune; controlul rezultatelor; standardizare.

x x x La Chimica & l'Industria, nr. 12 1991, p.995.

G.O.

Acord în domeniul marketing-ului

Quatar Fertilizer Company (QAFCO) a reînnoit acordurile sale de marketing cu Norsk Agri International (HAI) pentru amoniac şi uree, pentru anumite pieţe,

Conform noului acord, încheiat pentru anul 1992 HAI va acţiona ca agent al QAFCO pentru vînzările de amoniac în Europa, Japonia, Coreea, Taivan, Filipine şi Australia şi pentru vînzările de uree în Zimbabwe, Zambia, Indonezia, Kenia, Etiopia, Sudan, Tailanda şi Filipine.

QAFCO şi Norsk Hidro (Norsk Hydro are o participare de 25% în cadrul QAFCO) au fost parteneri în cadrul unui acord de marketing pînă la sfîrşitul anului 1990. În baza acestui acord compania Hydro s-a ocupat de activitatea de marketing pentru amoniacul şi ureea produse de QAFCO.

x x x Nitrogen, nr. 196, 1992, p. 10

G.O.

CONJUNCTURA ECONOMICĂ

Tendinţe ale industriei de rafinare a ţiţeiului în Europa de vest

În 1992 şi după acest an, rafinorii din Europa se vor afla în faţa unor decizii severe şi în faţa unor oportunităţi revendicative. De la un maximum de capacitate de aproximativ 19 mil. barili/zi la sfîrşitul anilor '70, s-a trecut în prezent doar la 11,4 mil. barili/zi.

În 1990 s-au prelucrat în această zonă, doar 10,4 mil. barili/zi. Această scădere a prelucrării a fost mai mare în Europa decît în S.U.A. şi Japonia. Astfel, industria europeană de rafinare/ distribuire a fost nerentabilă şi a fost incapabilă să investească în modernizări. Cu toate acestea, situaţia s-a îmbunătăţit la sfîrşitul anilor ' 80. Gradul de utilizare al capacităţilor a ajuns la 90%, deci satisfăcător.

Europa are deficit de LPG, nafta, motorină şi păcură grea. Produce benzină şi combustibil pentru avioane, cu diferenţe în diverse ţări. Complexitatea rafinăriilor (în echivalent FCC) a crescut cu 40% între aniii 1983 şi 1990. Instalaţiile sînt, încă, inferioare din acest punct de vedere, faţă de cele din S.U.A.

În ultimii 15 ani cererea de păcură grea a scăzut, în timp ce cererea de fracţiuni uşoare a crescut. Această tendinţă va continua. Rafinăriile din Europa au întîmpinat probleme datorate legilor de protecţie a mediului înconjurător.

Una din urgenţe este trecerea la benzina neetilată. Deşi autovehiculele nu folosesc încă combustibii obţinut prin convertizoare catalitice, noile standarde în acest domeniu, vor fi implementate pînă în 1996. Europa are mai multe autovehicule Diesel decît S.U.A. Acestea sînt cu 25% mai eficiente decît autovehiculele pe bază de benzină. Deşi sînt mai scumpe, beneficiile sînt importante. În plus, costul combustibilului Diesel este mai scăzut în unele ţări din Europa din cauza taxelor reduse. În aceste tări autovehiculele Diesel constituie pînă la 50% din parcul de vehicule uşoare. S-au realizat perfecţionări semnificative atît în domeniul maşinilor Diesel, cît şi al celor pe bază de combustibil şi sînt prevăzute, în continuare, perfecţionări.

Astfel, pentru anul 1996 se prevede o micşorare a conţinutului de sulf cu 0,05%. Datorită problemelor legate de protecţia mediului înconjurător, în domeniul combustibilului, European Petroleum Industry Assn. (EUROPIA) a început discuţiile cu industria de automobile din Europa în vederea unui studiu de proiectare special.

Comisia europeană lucrează la directivele reducerii emisiilor vaporilor de hidrocarburi de la rafinării şi de la parcul de maşini. Pentru a atinge conţinutul de sulf în combustibilul Diesel de 0,05% vor fi necesare investiţii mari pentru Piaţa Comună. Însă, cererea de ţiţei cu conţinut scăzut de sulf va fi mult mai mare astfel încît apare o creştere diferenţiată a preţului între ţiţeiul dezodorizat şi cel acidulat.

O altă problemă este limitarea CO_2. Piaţa Comună doreşte să stabilizeze emisiile de CO_2 în anul 2000 la nivelul anului 1990. Comisia a ajuns însă la concluzia că măsurile de reglementare sînt insuficiente şi vor fi necesare măsuri fiscale (taxe). Această taxă va începe cu 3$/baril în 1993 şi va creşte cu 1$/an ajungînd astfel la 10$/baril pînă în anul 2000. Totuşi nu s-a luat încă nici o decizie finală, datorită împotrivirii industriei în general, ţinîndu-se seama că energia este mai scumpă în Europa decît în alte zone din lume. Mai mult, unele concluzii sînt îngrijorătoare pentru rafinăriile din Europa. În faţa cererii în creştere, oferta presupusă rămîne, în echilibru, iar iniţiativele în vederea protecţiei mediului înconjurător vor opta pentru produse mai pure.

Crescînd populaţia, cererea de petrol va creşte chiar în ţările cu consum mic de energie. Însă criza economică din fosta U.R.S.S., sau reducerea forţată a consumului din ţările industrializate (via taxă CO_2) vor putea duce la reducerea semnificativă a cererii. Un studiu arată că va apare o acumulare de 4 mil. barili/zi în anul 2000 dacă se va aplica pe plan mondial taxa de 10$. De asememnea, pentru ofertă, aceasta va fi suficientă, dacă nu vor mai fi probleme în Orientul Mijlociu sau U.R.S.S. În plus, o ofertă serioasă poate rezulta dacă ţiţeiul din Kuwait/Iraq se va reîntoarce pe pieţe rapid în cantităţi mari.

Între timp, rafinorii vor investi numai dacă ei pot conta pe cerere de produse. Se presupune că va apare o iniţiativă de noi taxe pentru motorina cu conţinut scăzut de sulf, mai devreme decît s-a preconizat. De asemenea, se prevede construirea unor rafinării în Orientul Mijlociu cu cost scăzut al materiei prime şi cu tehnologie modernă. Această situaţie poate duce la supracapacitate şi, prin aceasta, la reducerea profiturilor. Pe de altă parte, se presupune ca ţările producătoare de ţiţei să creeze societăţi mixte cu rafinorii din vest. Aceasta poate crea o situaţie "cîştig/cîştig" (win/win) şi o oprire a supracapacităţii.

Raţionalizările reţelelor vînzărilor cu amănuntul mai sînt încă necesare. În mai multe ţări din Piaţa Comună vor fi noi staţii service. Totuşi aceste ţări se vor îndrepta spre pieţele libere din apropiere ca şi în ţările din Europa de est. Desigur, există probleme şi oportunităţi. EUROPIA va încerca să ajute industria ţiţeiului şi va oferi consultaţii. Această nouă organizaţie a fost fondată în septembrie 1989 cu 32 companii de ţiţei, care controlează 95% din capacităţile de rafinare din ţările Pieţei Comune. Din mai 1991, EUROPIA a stabilit relaţii cu ţările din Asociaţia Comerţului Liber European (EFTA) şi cu încă trei mari companii mixte.

Hydrocarbon Processing, dec. 1991, p. 49.

L.P.

Schimbări în industria cauciucului pe plan mondial

1. *Implicaţiile politice asupra economiei*

Situaţia politică din Europa şi dintr-o mare parte din Asia s-a schimbat într-o perioadă foarte scurtă. Rusia este principala putere, extinzîndu-se de la Petersburg în Europa pînă la Vladivostok în Orientul îndepărtat în Asia. Au apărut noi ţări ca: Letonia, Lituania, Estonia, Ucraina, Croaţia, Slovenia şi altele. Unele sînt foarte mici, însă altele, ca de exemplu Ucraina, sînt mari. De asemenea, structura influenţelor s-a schimbat. Germania, care a dominat activitatea economică timp de două decenii, acum are o populaţie considerabil mai mare, decît Franţa, Italia sau Marea Britanie. Austria, care a fost la marginea Europei de vest, şi-a restabilit rapid acum poziţia nodală în Europa centrală, în timp ce Italia şi-a extins influenţele peste Marea Adriatică. Implicaţiile pentru industria de cauciuc sînt considerabile, atît în Europa de est cît şi în celelalte zone. Un mare profit îl vor avea ţările, care produc şi comercializează cauciuc natural. Lipsa de concurenţă din ţările din Europa de est a dus la împiedicarea performanţelor economice interne, la productivitate scăzută, care automat au descurajat investiţiile. Lipsa de hrană pe pieţele consumatoare a dus la probleme în producţia şi distribuţia bunurilor de larg consum de bază, cum ar fi alimentele. Multe ţări din Europa de

est au micşorat consumul de energie electrică şi ţiţei. Aceasta se datoreşte pe de o parte insuficienţei de valută forte, pentru a putea plăti importuri, în special din fosta U.R.S.S. şi pe de altă parte din cauza industriilor grele principale (dominante în economie), care exploatează combustibilul ineficient. Consumul de energie pe cap de locuitor în Cehoslovacia este mult mai mare decît în Franţa sau în fosta R.F. Germania. Economia îngrădită a dus la o protecţie parţială în anii '70 şi '80 în timpul "Crizei Energiei".

2. *Implicaţiile poluării*

Poluarea este o temă periodică în industria ţărilor din Europa de est. Aceasta se datoreşte parţial folosirii cărbunilor de calitate inferioară pentru producerea energiei. Arderea cărbunilor bruni şi a lignitului este puternic asociată cu poluarea cu fum, iar exploatarea acestora este asociată cu distrugerea peisajului. dar această formă de poluare nu se întîlneşte numai în Europa de est. Astfel staţiile de generare a energiei din Anglia, nu creează poluare locală, însă, evacuează produsele de ardere de la coşurile de fum înalte, acestea ajungînd pînă în Norvegia şi Suedia.

De asemenea, în Europa de est, autovehiculele fiind vechi şi ineficiente prezintă un grad înalt de poluare.

Un alt exmplu de poluare este instalaţia de negru de fum din România, de la Copşa Mică, care a devenit cunoscută pe plan mondial datorită situaţiei grave, de distrugere a pădurilor şi a poluării cronice a mediului, fiind periculoasă pentru locuitorii care locuiesc în vecinătate.

3. *Piaţa automobilelor*

Condiţiilor existente pe pieţele unor ţări (de obicei mai bogate) pot fi create şi în alte ţări (mai sărace), bineînţeles dacă acestea pot. Automobilul reprezintă unul din segmentele de piaţă semnificative ale nivelului de trai al unei ţări.

Japonezii se bucură de un înalt standard de viaţă şi sînt deosebit de abili în proiectarea şi vînzarea automobilelor atît pentru piaţa internă, cît şi pentru export , însă numărul persoanelor pe un automobil este dublu faţă de cel din S.U.A. (tabelul 1). În principalele ţări din Europa de vest numărul persoanelor pe un automobil este în medie 2.

În Japonia distanţa parcursă în medie de un automobil într-un an este de 8000 km faţă de S.U.A. unde media este de 16000 km. Motivul este că Japonia este un grup de insule muntoase în care şoselele sînt foarte limitate, în timp ce în S.U.A. sînt zone întinse de şes cu multe şosele. În Japonia, posibilitatea de a cumpăra un automobil este condiţionată de disponibilitatea unui spaţiu de parcare a acestuia. Parcarea în Tokyo poate costa mai mult de 60000 Y pe lună. În schimb, în S.U.A. multe familii au mai multe automobile.

Tabelul 1

DATE ÎN LEGĂTURĂ CU TRANSPORTUL PE ŞOSELE ÎN ANUL 1989 ÎN PRINCIPALELE ŢĂRI CU INDUSTRIE DEZVOLTATĂ

Ţara	Număr locuitori / automobil	Autostradă, km	Autovehicule industriale milioane
Japonia	3,7	4407	22
S.U.A.	1,6	83964	44
Germania	2,0	8721	3,1
Franţa	2,4	6950	4,7
Marea Britanie	2,6	2993	1,9

Deşi Marea Britanie are mai puţine autostrăzi decît Germania, foloseşte, pe acestea, mai multe autocamioane decît Germania. Plasarea geografică a Germaniei favorizează transportul atît pe şosele, cît şi pe apă. De asemenea, şoselele din Germania au acces direct cu reţeaua continentală pe cînd Marea Britanie nu participă la acest avantaj pînă la deschiderea "Channel Tunnel".

Natura vehiculelor comerciale variază mult. În 1986, 18% din producţia acestora în Germania consta din autocamioane mari (de exemplu greutate brută peste 9 t), în timp ce în S.U.A. proporţia acestora este de 7% şi în Japonia numai 1%.

Aproximativ 98% din autocamioanele din Japonia au o greutate brută de sub 5 t. În această ţară, cu excepţia unor vehicule speciale, este ilegal de a folosi autocamioane cu peste 26 t. Ca şi automobilele, autocamioanele nu parcurg în Japonia distanţe foarte mari (11000 km). Autocamioanele din Anglia sînt utilizate mult mai intens (aproximativ 50000 km).

4. *Utilizarea cauciucului natural*

În S.U.A., Japonia, Germania, Franţa, Marea Britanie şi Brazilia, peste 75% din consumul de cauciuc natural revine industriei de anvelope. Astfel în Japonia, peste 80% din consum este destinat anvelopelor. O structură diferită în acest domeniu o are Italia şi India unde mai puţin de 60% şi respectiv 50% din consum revine anvelopelor. Motivul pentru această diferenţă, în cazul Indiei, este faptul că ea reprezintă un important producător de cauciuc natural, dar în acelaşi timp este o ţară săracă, cu un parc de vehicule scăzut pe cap de locuitor. India are puţine surse de ţiţei şi are o politică economică de încurajare a utilizării resurselor interne. Astfel, India fabrică produse din cauciuc natural, care în alte ţări pot fi fabricate din cauciuc sintetic. Structura din Italia reflectă un amestec diferit cauciuc natural/cauciuc sintetic, după tipul de anvelope ca, de exemplu, în producerea de anvelope pentru autocamioane uşoare sau grele. Este foarte greu de a stabili o cifră reală a consumului total pe plan mondial de cauciuc natural pentru anvelope, însă, se apreciază că acest consum reprezintă cel puţin 60% din consumul total de cauciuc natural şi cea mai mare parte, se înregistrează în principalele ţări consumatoare. O parte din cauciucul natural este, de asemenea, utilizat în alte componente ale automobilului, în special pentru saşiu şi pentru lamele ştergătoarelor de parbriz. Latexul reprezintă aproximativ 10% din consumul total de cauciuc natural. Astfel, cel puţin 70% din consumul de cauciuc natural revine industriei de automobile şi de latex. Instalaţiile de anvelope pot fi privite ca o necesitate strategică şi acesta este motivul pentru care instalaţia mică din Elveţia mai există. Însă, succesul, în ţări cu o economie mai restrînsă, ca de exemplu Danemarca, se bazează pe import. Norvegia nu mai produce anvelope. În Ungaria, firma Taurus este un important producător de anvelope de autocamioane, însă nu produce anvelope de automobile.

5. *Importanţa infrastructurii pentru utilizarea autovehiculelor în bune condiţii*

Utilizarea în general a autocamioanelor, şi a automobilelor în creştere, depinde de infrastructură care include: o bună calitate a drumurilor şi a serviciilor şi aprovizionarea staţiilor de umplere cu combustibilul adecvat. Odată cu extinderea folosirii bicicletelor alături de automobile, a apărut necesitatea îmbunătăţirii şoselelor.

Cu excepţia fostei R.D. Germane, în Europa de est există numai cîteva autostrăzi (tabelul 2). Multe şosele sînt nepavate şi întreţinerea şoselelor este adesea neglijată, iar serviciile de bază sînt foarte puţin dezvoltate. Unităţile de întreţinere a autovehiculelor sînt slab dotate şi sînt foarte puţine.

Unele ţări impun restricţii, fie în ceea ce priveşte cumpărarea acestora, fie în utilizarea unor drumuri, în special în oraşe cu

Tabelul 2

SITUAŢIA ŞOSELELOR ŞI A AUTOVEHICULELOR ÎN 1989 ÎN ŢĂRILE EUROPEI DE EST COMPARATIV CU ŢĂRILE CU INDUSTRIE DEZVOLTATĂ

Ţara	Populaţia, mil.	Şosele, km		Parcul de autovehicule		
		Autostrăzi	Total	Automobile		Autocamioane
				mil.	Număr locuitori/auto	mil.
Bulgaria		266	136934	1,1	8,1	0,1
Cehoslovacia	15,6	527	73113	3,1	5,0	0,3
Polonia	37,9	243	186644	4,5	8,2	1,0
U.R.S.S.	286,7		1310804	13,5	21,0	9,0
S.U.A.	248,8	83964	6228669	144,4	1,6	44,3
Marea Britanie	54,3	2993	354315	22,5	2,6	3,3
Spania	39,5	1863	1153200	11,5	3,4	2,2
Grecia	9,9	92	68814	1,5	6,5	0,7

circulaţie intensă (exemplu Atena). În sfîrşit, taxe mari pentru parcări (exemplu Japonia), pot duce, în ultimă instanţă, la reducerea numărului de automobile şi deci a consumului de cauciuc.

Albania pînă în prezent nu are automobile în proprietate personală. Deşi România fabrică automobile, restricţiile impuse fac imposibilă cumpărarea unui automobil nou pentru un salariat obişnuit. Cea mai mare parte a automobilelor produse erau, în trecut, destinate exportului.

Multe din ţările din Europa de est au întîmpinat restricţii riguroase. În România, de exemplu, o proporţie de 55% din preţul de vînzare pentru un automobil se depozita în bancă de către cumpărător şi acesta trebuia să aştepte cel puţin doi ani înainte de livrare. În contrast, producătorii de automobile din America au avansat împrumuturi pentru încurajarea cumpărării automobilelor. Există şi o puternică acţiune în vederea comercializării autovehiculelor recondiţionate. Importul acestor vehicule constituie agravarea problemelor pentru producătorii de autovehicule noi în Cehoslovacia şi România. Pe de altă parte, apare şi tendinţa prelungirii vieţii unui automobil din lipsă de bani. Astfel, în Ungaria, un sfert din automobile au o vechime de peste zece ani şi poate să fie depăşită această perioadă în alte ţări din Europa de est. Industria de automobile din Japonia dezvoltă o piaţă pentru 2 mil. maşini recondiţionate (la a doua mînă) pentru Rusia.

Japonezii încurajează cumpărătorii din ţară să înlocuiască relativ repede automobilele şi astfel unii producători sînt profilaţi pe recondiţionarea acestora, pentru pieţele externe.

În prezent, producătorii din Europa de est întîmpină mari greutăţi. Un raport "Economist Intelligence Unit", citează controlul excesiv al statului, investiţii inadecvate şi o deficienţă în cercetarea pieţei. Multe proiecte sînt abandonate şi multe autovehicule produse sînt de calitate proastă şi poluante. Productivitatea tinde să scadă şi în unele cazuri, producţia va fi supusă fluctuaţiilor. R.D.Germania a fost un important cumpărător de automobile din România, această piaţă s-ar putea să dispară dacă companiile din România nu vor produce automobile moderne.

În prezent, Rusia cere plăţile în valută forte, deşi este incapabilă să importe ceva în prezent. Firma Fiat este foarte mult implicată în modernizarea fabricilor de automobile în Polonia şi Rusia. De asemenea, Volkswagen deţine o importantă proporţie în fabricile, care produc automobilele Skoda în Cehoslovacia.

6. *Participarea cauciucului sintetic pe piaţa automobilelor*

U.R.S.S. a înlocuit, în mare parte, utilizarea cauciucului natural cu cauciuc poliizoprenic (tabelul 3) în special în fabricarea anvelopelor. Latexul din cauciuc natural continuă să fie mult cerut, fiind utilizat, în principal, pentru fabricarea saltelelor din spumă de cauciuc. De asemenea, anvelopele mari sînt încă fabricate din cauciuc natural.

Dominanţa cauciucului poliizoprenic poate fi considerată mai mult strategică decît tehnologică sau economică. Poliizoprenul din Rusia se bazează pe ţiţeiul din ţară ca materie primă şi de aceea se produce în cantitate suficientă.

Deşi Bulgaria are o lipsă pe piaţă majoră de automobile şi de materii prime pentru fabricarea cauciucului, are o instalaţie proprie de cauciuc butadienstirenic. În plus, această ţară importă cantităţi mai mari de cauciuc natural decît Grecia. România are o instalaţie de poliizopren, pentru care are încheiate contracte cu ţări învecinate pentru importul de fracţiuni C_5 în vederea suplimentării surselor proprii. În fostele ţări comuniste există o centralizare înaltă nu numai în interiorul ţării ci şi între ţări. Astfel, Cehoslovacia era specializată în fabricarea ingredienţilor. Bulgaria era principalul furnizor de cărucioare elevatoare cu furcă (pentru anvelope).

În prezent, unele bine cunoscute organizaţii multinaţionale sînt încă active. Continental Gummiwerke are o participare în instalaţiile de anvelope Barum din Cehoslovacia. Fabrica Taurus din Ungaria s-a privatizat.

Rubber Developments, 45, nr. 1, 1992, p. 2

L.P.

Tabelul 3
CONSUMUL DE CAUCIUC ÎN UNELE ŢĂRI (MII TONE)

Ţara	Cauciuc natural		Cauciuc sintetic		Raport N/S
	1985	1990	1985	1990	
Cehoslovacia	46,0	42,0	125,0	131,0	24%(27%)
Polonia	56,0	16,0	145,0	72,0	18%(28%)
U.R.S.S.	210,0	150,0	2115,0	2340,0	6%(9%)
S.U.A.	764,0	807,5	1962,0	1820,8	31%(28%)
Marea Britanie	126,0	136,0	201,0	251,0	35%(39%)
Spania	110,0	118,7	144,0	160,4	43%(43%)

Sucursale ale firmei Esso la Praga şi Bratislava
Firma Esso AG, Hamburg, şi-a deschis reprezentanţe la Praga şi Bratislava pentru a-şi vinde produsele pe bază de uleiuri minerale în Cehoslovacia. Firma Esso GmbH din Cehoslovacia se va ocupa şi de afacerile în domeniul chimiei ale firmei Exxon Chemical GmbH, Köln.
Unul dintre scopurile principale este deschiderea unor staţii de aprovizionare cu carburanţi, unele din staţiile existente urmînd să fie preluate şi tranformate de către societăţile de stat Benzina şi Benzinol, avîndu-se în vedere şi lubrifianţii precum şi alte produse realizate din uleiuri minerale.

Chemische Rundschau, nr. 48, 1991, p. 20

R.S.

Firma Tobolsk Chemie îşi caută parteneri în S.U.A.
Firma petrochimică Tobolsk Chemie din fosta Uniune Sovietică caută parteneri din S.U.A. pentru formarea unei societăţi mixte pentru producerea antidetonantului terţ-butilmetileter (MTBE) cît şi pentru obţinerea de metanol şi izobutilenă. La Houston directorul firmei Tobolsk a arătat că există resurse de energie electrică şi că livrarea materiilor prime este garantată pe 30 de ani.
Firma îşi desfăşoară activitatea în regiunea Tiumen din Siberia, o regiune bogată în ţiţei.

Chemische Rundschau, nr. 48, 1991, p. 20

R.S.

Situaţia industriei chimice şi petrochimice în portul Rotterdam
În următorii ani urmează ca portul Rotterdam să se extindă. Conform planului „Hofenplan 2010" se prevede pregătirea a 1450 ha „teren virgin" pentru scopuri industriale.
În special industria chimică şi petrochimică îşi extinde instalaţiile în port. Conducerile celor cinci rafinării (care funcţionează pe teritoriul portului) urmează să facă investiţii în valoare de 4 pînă la 9 mil. guldeni. Pentru instalaţiile chimice au fost făcute investiţii în valoare de 860 mil. guldeni.
În anii '50 s-au pus bazele ramurii industriale dominante în port, şi anume petrochimia. 17000 de persoane lucrează direct în acest domeniu, iar în total numărul celor care lucrează pentru această ramură de activitate se ridică la aproximativ 100000 persoane. Aproape un sfert din acest număr de persoane se află în Rotterdam. Foarte bine reprezentat este sectorul petrochimic, în port existînd cinci rafinării (Shell, ESSO, Kuwait Petroleum, BP şi Texaco).
Complexul chimic şi petrochimic este completat prin sectorul de distribuţie a produselor chimice şi petrochimice.
Mai mult de jumătate din produsele chimice şi petrochimice realizate în nord-vestul Europei trece prin portul Rotterdam. Cele mai mari cantităţi de produse chimice şi petrochimice provin din Germania (aproximativ 2 mil. t). Pe locul al doilea se situează S.U.A. (1,5 mil. t) urmate de Arabia Saudită (0,6 mil. t). În ceea ce priveşte comenzile făcute la Rotterdam, pe primul loc se află Germania (1,3 mil. t produse chimice şi petrochimice), urmată de Regatul Unit al Marii Britanii (1,3 mil t), S.U.A. (0,8 mil, t), Belgia şi Luxemburg.

Chemische Rundschau, nr. 47, 1991, p. 20

R.S.

Un nou acord comercial în Europa
Firmele G.SG Merb-und Analysengerate GmbH/Vestec Europe, Karlsruhe şi Vestec Corporation, Houston/ Texas au încheiat un acord de cooperare în ceea ce priveşte comercializarea de produse în Europa. Conform acestui acord firma GSG Vestec, Europe oferă spre vînzare toate produsele firmei Vestec USA, cum ar fi spectrometre de masă cu desorbţie - laser, Time-of-Fight şi interfeţe ca Thermospray, Particle Beam şi Electrospray pentru spectrometre de masă. Firma GSG Merb-und Analysengerate GmbH a cumpărat firma Vestec Interion Ltd. Manchester.
Chemische Rundschau, nr. 47, 1991, p. 7

R.S.

INFORMAŢII TEHNICO-ŞTIINŢIFICE

Procedeul de conversie a gazelor petroliere lichefiate (LPG) în produse aromatice (BTX)

Procedeul UOP CYCLAR al firmei British Petroleum (BP) transformă, prin conversie selectivă într-o singură fază, LPG în produse BTX cu selectivitate înaltă.

Prima instalaţie pilot la scară industrială construită în cadrul rafinăriei firmei BP din Grangemouth, Scoţia, pusă în funcţiune în ianuarie 1990, a dat bune rezultate. În prezent firma are ca obiectiv optimizarea procesului tehnologic, ţinînd seama de varietatea mare a condiţiilor de funcţionare a reactorului şi a compoziţiei materiei prime. În procesul de conversie a propanului şi butanului în produse aromatice, condiţiile de funcţionare depind de factori locali. Schema tehnologică a instalaţiei permite, de asemenea, recuperarea benzenului în cadrul complexului chimic. Instalaţia are capacitatea de a prelucra peste 1000 barili/zi materie primă. S-au testat două tipuri de catalizatori: catalizatorii de generaţia întîi şi catalizatorii cu activitate mare, de generaţia a doua. Folosirea catalizatorilor foarte activi, de generaţia a doua, a fost posibilă după ce s-a confirmat rezistenţa fizică a catalizatorilor de generaţia întîi. Catalizatorii foarte activi permit reducerea cu 30% a necesarului de catalizatori în viitoarele instalaţii industriale.

În articol se prezintă seturile primare de condiţii de lucru evaluate la Grangemouth. Toate presiunile la care se lucrează sînt sub 100 psig. Se foloseşte un catalizator sferic zeolitic ce conţine un promotor dintr-un metal nenobil, într-un liant inert.

Procesul de conversie a LPG în produse aromatice de calitate petrochimică cuprinde: reacţia, regenerarea catalizatorului şi secţiile de recuperare a produsului. În secţia reactorului au loc: conversia continuă a LPG în produse aromatice şi hidrogen. Patru reactoare adiabatice, cu curgere radială, sînt dispuse pe verticală pentru a permite transferul de catalizator între reactoare, prin curgere gravitaţională.

Deşi unele faze ale reacţiei sînt exoterme, predomină reacţiile de dehidrogenare endoterme, fiind astfel necesare faze de încălzire intermediară pentru eficienţa optimă a catalizatorului.

Efluentul de la reactor vine în contact cu produsele lichide şi sub formă de vapori din separator. Produsul lichid se trimite la o coloană de stripare pentru îndepărtarea fracţiilor uşoare saturate din produsul aromatic C^{+}_{6}. Vaporii din separator se comprimă şi se trimit la secţia de recuperare a gazelor, care este o instalaţie de separare criogenică sau o instalaţie absorber-striper. Instalaţia criogenică poate produce hidrogen cu puritate 95% în volum, drept coprodus, în afară de un flux de gaz combustibil şi un flux de recirculare format din componente neconvertite ale LPG. Produsele din sistemul absorber-striper sînt fluxul de gaz combustibil bogat în hidrogen (50-65% în volum hidrogen în funcţie de presiunea de reacţie) şi fluxul de recirculare LPG. Reacţiile de dehidrogenare, care sînt cele mai critice faze de reacţie din proces, sînt avantajate de temperaturi înalte şi de presiuni joase. Aceste condiţii însă, favorizează şi dezactivarea catalizatorului prin depunerea cocsului. Catalizatorul se regenerează continuu, prin arderea cocsului acumulat, pentru menţinerea activităţii optime a catalizatorului. Transferarea acestuia se face treptat şi controlat. Principalele variabile de proces, care controlează randamentul produselor cu un catalizator cu compoziţie dată sînt: compoziţia materiei prime, viteza spaţială, temperatura de reacţie şi presiunea de reacţie. Viteza spaţială este determinată, pentru fiecare materie primă, pe baza temperaturii din reactor şi a nivelului de conversie dorit. Temperatura trebuie să fie suficient de mare pentru a asigura conversia aproape completă a intermediarilor de reacţie în vederea obţinerii unui produs lichid, care să nu conţină impurităţi nearomatice, însă mai mică decît punctul la care reacţiile termice neselective devin semnificative. S-a optimizat viteza spaţială în funcţie de conversia în acest interval de temperatură pentru obţinerea unui randament înalt în aromatice la costuri de producţie minime.

Presiunea de reacţie are un important impact asupra performanţei procesului. În general, se folosesc presiuni înalte cînd se doreşte reducerea investiţiilor şi a costurilor de producţie, iar presiuni joase cînd se doreşte obţinerea unor randamente mari de produse aromatice. Randamentul în aromatice creşte în funcţie de numărul atomilor de carbon din materia primă. Randamentul în aromatice creşte de la 61% în greutate, în cazul propanului, la 66% în greutate, în cazul butanului. Distribuţia aromaticelor în produsul lichid este afectată de compoziţia materiei prime. Din butan se obţine un produs, care este mai sărac în benzen şi mai bogat în xileni decît cel obţinut din propan. Produsul lichid obţinut din propan sau butan conţine aproximativ 91% în greutate BTX, restul fiind aromatice C_{9}^{+}.

Cheltuielile de investiţii sînt influenţate de alegerea presiunii de lucru. Pentru o instalaţie industrială sînt disponibile două presiuni de lucru diferite. Alegerea depinde de necesarul specific amplasamentului, respectiv investiţii minime sau randamente maxime.

S-a evaluat eficienţa economică pentru o capacitate caracteristică de 12000 bpsd, folosind ca materie primă amestec propan-butan în conformitate cu bilanţul de materiale din tabelul 1.

Sînt luate deci în considerare: cazul cu presiune joasă şi randament maxim, precum şi cazul cu presiune înaltă şi investiţii minime. În cazul cu investiţii minime, se reduce costul estimativ de montaj cu 25%, iar necesarul de catalizatori, cu peste 50%, în

Tabelul 1

BILANŢUL DE MATERIALE PENTRU FUNCŢIONARRE LA PRESIUNE ÎNALTĂ ŞI JOASĂ

	Presiune joasă	Presiune înaltă
Materii prime, 10^3 t/an	347,3	347,3
Produse 10^3 t/an		
-Hidrogen, puritate-95%	23,9	15,2
Combustibil gazos	102,7	149,8
-Benzen	54,1	34,5
-Toluen	95,8	78,8
-Xileni	51,2	48,3
-Aromatioce C_{9+}	19,6	20,7
-Total	347,3	347,3

Baza: catalizator cu activitate înaltă, 12000 bpsd materie primă proaspătă (50% propan + 50% butan) şi o secţie de recuperare a produsului criogenic. Se ia în considerare anul cu 8000 h.

comparaţie cu cazul în care randamentul este maxim. Amortizarea simplă se calculează folosind costul estimativ al construcţiei instalaţiei, la limita bateriei şi bonificaţia de 30% pentru construcţii anexe. Costurile estimative la limita bateriei sînt apreciate, pentru o amplasare în zona Gulf Coast, SUA, în trimestrul doi al anului 1991, la 42 mil. $, în cazul cu investiţii minime, şi la 56 mil. $, pentru cazul cu randament maxim. Eficienţa economică a procedeului depinde de factori specifici proiectului, printre care se numără diferenţa de preţ dintre materia primă şi produs şi valoarea, care se poate obţine pentru hidrogen. Eficienţa economică este mare în zonele în care preţul LPG este avantajos şi unde există cerere pentru hidrogen. De exemplu, amortizarea unei instalaţii caracteristice de 12000 bpsd este mai mică de 2 ani şi jumătate, cînd valoarea materiei prime C3/C4 LPG este de 135$/t şi cînd produsele aromatice se vînd la valoarea petrochimică, iar hidrogenul la 650$/t. În cazul reducerii valorii hidrogenului (coprodus) la 300$/t se măreşte amortizarea la 3 ani.

xxx Hydrocarbon Processing, dec. 1991, p.69

L.P.

Perfecţionarea procedeului de cracare catalitică fluidă (FCC)

Procedeul de cracare catalitică se îmbunătăţeşte prin folosirea aditivilor catalitici. În mod special, aditivii pot modifica şi controla natura catalizatorilor şi reacţiilor, care au loc în reactor şi regenerator. Exemple de astfel de aditivi sînt: acceleratori de combustie, agenţi de reducere a SO_x, agenţi de pasivare a metalelor şi agenţi de mărire a cifrei octanice. Avantajele principale ale folosirii aditivilor sînt următoarele:

a. Se introduc şi se scot relativ uşor;

b. Efectele lor sînt destul de rapide: cîteva minute în cazul acceleratorilor de combustie a CO, cîteva ore sau zile în cazul aditivilor octanici şi al agenţilor de reducere a SO_x, pînă la cîteva săptămîni, în cazul agenţilor de pasivare a metalelor;

c. Prin folosirea aditivilor se evită necesitatea schimbării complete a catalizatorilor în cazul unei modificări temporare sau sezoniere, impuse de necesităţile instalaţiei;

d. Permit un consum economic de materiale relativ costisitoare. Procedeul FCC a trecut prin numeroase schimbări de-a lungul celor 50 de ani de existenţă. Flexibilitatea specifică a procedeului FCC a fost mult timp exploatată de unii producători de catalizatori, pentru controlarea activităţii depozitului de catalizatori, cu diluanţi inerţi. În ultimul timp se acordă o atenţie tot mai mare acestei caracteristici unice a procedeului şi există un disponibil mare de aditivi. Aceştia pot fi în stare gazoasă, lichidă sau solidă. Modul de utilizare tipic îl reprezintă aditivul solid cu caracteristici fizice similare cu cele ale catalizatorului FCC (dictate de cerinţele fluidizării), sau aditivul lichid, care se introduce în coloana FCC prin injecţie directă, cu sau fără dispersant.

1. Aditivi în stare solidă

Aditivii sub formă de particule solide sînt cele mai obişnuite forme folosite pentru cracarea catalitică fluidă a motorinei. Aceşti aditivi, care se folosesc în industrie sau sînt în curs de elaborare, includ catalizatorii de combustie a CO, agenţii de reducere a SO_x, aditivii pentru creşterea cifrei octanice, aditivii pentru pasivarea vanadiului şi aditivii pentru cracarea reziduurilor.

Instalaţiile de rafinare menţin, în mod obişnuit, concentraţiile aditivilor la mai puţin de 5% şi frecvent sub 1%. Aceşti aditivi sînt inerţi în procesul de cracare primară şi acţionează ca diluanţi.

Aditivii de specialitate sînt, în general, mai costisitori decît catalizatorii de bază şi concentraţiile înalte sînt prohibitive din punct de vedere economic. De exemplu, în comparaţie cu catalizatorii FCC, acceleratorii de combustie CO sînt de 15-50 ori mai costisitori, iar aditivii pentru creşterea cifrei octanice şi majoritatea aditivilor pentru reducerea SO_x sînt de aproximativ 5-10 ori mai costisitori.

1.1. Acceleratori de combustie

Acceleratorii de combustie reprezintă unul din primele domenii de utilizare a aditivilor în stare solidă. De la prima testare pe scară industrială în 1975, peste 60% din instalaţiile FCC din S.U.A. folosesc acceleratorii de combustie a CO. Acceleratorii de combustie folosesc platină pe suport, de exemplu, din alumină sau aluminosilicat. Se poate folosi şi paladiu în combinaţie cu platină. Nivelurile obişnuite de Pt pe aditiv sînt cuprinse între 300-800 ppm şi nivelurile obişnuite din instalaţie, de Pt, necesar pentru obţinerea a mai puţin de 1000 ppm CO în gazele reziduale, sînt de 1-2 ppm.

Acceleratorii de combustie se pot folosi la transformarea operaţiunilor unei instalaţii FCC de la combustia convenţională la combustia totală sau parţială a CO. Prin combustia completă a CO se realizează reduceri maxime ale carbonului pe catalizatorul regenerat, după arderea emisiilor de CO şi SO_x. Majoritatea instalaţiilor FCC, ale firmei Chevron, funcţionează pe baza metodei de combustie completă a CO. Căldura adiţională generată în regenerator este esenţială pentru menţinerea bilanţului termic din aceste instalaţii. În cazurile în care limitele de temperaturi împiedică oxidarea completă a CO, se poate realiza arderea parţială a CO prin adăugarea de acceleratori cu oxigen în exces, cu conţinut redus de gaze reziduale. Temperaturile mai mici din regenerator, asociate cu arderea parţială a CO, permit prelucrarea tuturor reziduurilor dintr-o rafinărie în instalaţia FCC, fără depăşirea limitelor metalurgice ale regeneratorului.

De la introducerea acceleratorilor de combustie, în anii '70, s-au realizat mai multe îmbunătăţiri. Eficienţa acceleratorului depinde nu numai de cantitatea de platină folosită, ci şi de dispersia Pt, tipul de material folosit pentru suport, precum şi de caracteristicile de retenţie, cum ar fi rezistenţa la uzură şi densitate.

1.2. Agenţi de reducere a SOx

Firma Chevron a pus la punct un agent de reducere catalitică a SOx, care are la bază principiul de adsorbţie a SOx în regenerator şi de degajare a H_2S în reactor. Procedeul Chevron constă în utilizarea compuşilor de alumină ca aditivi pentru catalizatori. Majoritatea aditivilor pentru reducerea SOx au la bază alumina. Singura excepţie este tehnologia bazată pe spinel ($MgAl_2O_4$). Procedeul a fost introdus la scară industrială în anul 1980 în multe rafinării. Este folosit în regeneratoare atît cu combustie parţială, cît şi cu combustie completă a CO, cu sau fără promotori, materii prime hidrotratate şi reziduale şi niveluri SOx cuprinse între 50-800 ppm.

1.3. Aditivi pentru creşterea cifrei octanice

Aditivii cu conţinut de ZSM-5 măresc cifra octanică a benzinei în procesul FCC. Tehnologia a fost utilizată la scară industrială în anul 1981. Efectele folosirii aditivilor cu conţinut de ZSM-5 apar după cîteva ore.

Procedeul aparţinînd firmei Chevron are la bază o versiune îmbunătăţită a zeolitului ZSM-5. Acesta are o activitate de cracare redusă, în comparaţie cu izomerizarea. Astfel, procedeul duce la randamente mai înalte de benzină, la o creştere echivalentă a cifrei octanice, în comparaţie cu ZSM-5 convenţional. Randamentele mai mici

de LPG, asociate cu acest procedeu, sînt adecvate, în special, pentru instalaţiile, în care există limite impuse de manipularea gazelor, recuperarea gazelor sau capacitatea de prelucrare în aval.

1.4. Agenţi de pasivare a vanadiului

O altă utilizare a aditivilor catalitici în procedeul FCC este cea a agenţilor de pasivare a vanadiului sub formă de particule de generaţia a doua. Activitatea de elaborare a acestui concept a început la sfîrşitul deceniului 7. Testele de laborator au stabilit că are loc migrarea în fază de vapori a vanadiului în condiţiile de regenerator şi că anumite materiale reacţionează cu speciile de vanadiu volatile, pentru a forma compuşi stabili. La începutul cercetărilor s-au realizat cîteva brevete cu compuşi pe bază de calciu şi magneziu ca agenţi de pasivare a vanadiului. Cînd se folosesc ca aditivi sub formă de particule de generaţia a doua, aceste materiale, obţinute la începutul activităţii de cercetare, captează pînă la 2-3 ori mai mult vanadiu decît captează catalizatorul din testele mai recente de laborator. S-a realizat o nouă generaţie de agenţi de pasivare a vanadiului, mult mai eficienţi decît cei din generaţia întîi. Îmbunătăţirile aduse conversiei şi rentabilităţii în cazul folosirii noilor agenţi de pasivare, fac ca acestea să fie mult mai mari decît în cazul folosirii aditivilor mai vechi. Este semnificativ faptul că noul material este eficient, chiar atunci cînd se crachează materii prime cu conţinut mare de sulf. În prezent, este în curs de realizare primul test la scară industrială a acestui material.

1.5. Aditivi pentru cracarea blazului

Obiectivul comun, în acest caz, este de reducere la minimum a proporţiei blazului, denumit ţiţei decantat, ţiţei filtrat sau fracţii grele de ţiţei (heavy cycle oil). O cale de reducere la minimum a proporţiei de ulei decantat este utilizarea unui catalizator cu activitate matricială mare. Totuşi, aceşti catalizatori produc cantităţi mari de cocs şi gaze, făcîndu-i neadecvaţi pentru anumite domenii de utilizare.

Multe instalaţii de rafinare prelucrează reziduurile pe o bază intermitentă. Cantitatea de reziduuri alimentată în instalaţia FCC poate varia de la o zi la alta şi folosirea selectivă a unui aditiv pentru cracarea blazului poate duce la creşterea flexibilităţii. Deoarece instalaţiile de rafinare selectează catalizatorii pe baza unui număr mare de factori, dintre care cracarea produselor de fund este numai unul, aditivii se pot folosi chiar şi pentru prelucrarea motorinei grele cu catalizatori cu activitate matricială redusă. Rezultatele din instalaţia pilot a firmei Chevron arată că există diferenţe considerabile în ceeea ce priveşte capacitatea de cracare a catalizatorilor de bază. Prin adăugarea a 15% dintr-un aditiv de cracare a blazului (BCA), cu suprafaţă matricială mare la unul din catalizatorii cu eficienţa cea mai mică, se constată că se poate îmbunătăţi selectivitatea pentru fracţiile uşoare de ţiţei.

2. *Aditivi în stare lichidă*

Cea mai obişnuită utilizare a aditivilor lichizi în instalaţiile FCC este pasivarea metalelor contaminate, ca de exemplu, a nichelului, şi vanadiului. Sînt folosiţi trei aditivi lichizi diferiţi pentru pasivarea efectelor de dehidrogenare ale nichelului asupra catalizatorului de cracare, bazat pe folosirea compuşilor de stibiu, bismut şi un al treilea material brevetat de firma Chevron.

Tehnologia de pasivare pe bază de bismut s-a elaborat ca o alternativă (toxicitate mai mică) a celei pe bază de stibiu, testele la scară industrială prezentînd aceeaşi eficienţă. Tehnologia pe bază de bismut se foloseşte în mod curent pe plan mondial. De asemenea, în instalaţiile FCC se foloseşte şi un aditiv lichid pentru pasivarea vanadiului, avînd la bază utilizarea compuşilor staniului. Un alt exemplu de aditiv lichid este un compus bazic cu azot, care se utilizează pentru modificarea distribuţiei randamentelor într-o instalaţie FCC, contribuind la schimbarea raportului benzină/produs distilat. Se pot adăuga acceleratori metalici şi adsorbanţi de SO_x în instalaţiile de FCC, sub formă de compus solubil în ulei sau apă, sau de compus dispersabil în apă pentru reducerea SOx.

3. *Perspective de viitor*

Avînd în vedere reglementările tot mai stricte legate de protejarea mediului în zona rafinăriilor şi schimbarea compoziţiei benzinei, prevăzută în "Clear Air Act", necesarul de aditivi FCC speciali se va mări. Obiectivul urmărit este creşterea selectivă a randamentelor specifice şi a tipurilor de hidrocarburi, care îmbunătăţesc calitatea produselor. Literatura de brevete face referiri la folosirea unor materiale noi în instalaţiile FCC, cum ar fi sitele moleculare nezeolitice, silicoaluminofosfaţii în general, SAPO-37 în special şi zeolit Beta. În viitor, se prevede folosirea la cracarea ţiţeiului greu a produsului VPI-5, care este o nouă sită moleculară. Urmează să se demonstreze viabilitatea la scară industrială a acestor noi materiale.

Se prevede o cerere mare de izobutilenă (produs FCC), care este materia primă folosită la producerea MTBE. Aşa cum s-a subliniat, raportul de izobutilenă, faţă de total butene într-un produs FCC tipic, folosind catalizatorii actuali, este de aproximativ 0,2, în timp ce raportul de echilibru este de aproximativ 0,45. Astfel, există posibilitatea producerii unui aditiv, care să dubleze producţia de izobutilenă din instalaţiile FCC.

Literatura de brevete, arată de asemenea, că se pot produce aditivi pentru creşterea toleranţei la azot, cînd se prelucrează materii prime cu conţinut mare de azot. Se porneşte de la faptul că se pot folosi unele componente acide ca "agent de sacrificiu", pentru absorbţia selectivă a azotului bazic din produsul FCC. În ciuda rolului crescînd al aditivilor în viitoarele instalaţii FCC, funcţia principală a catalizatorului rămîne cea de cracare a materiei prime. Prin urmare, compoziţiile convenţionale ale catalizatorilor de cracare vor continua să reprezinte componenţa dominantă din amestecul pentru catalizator. Deoarece se folosesc tot mai mulţi aditivi în instalaţiile FCC, trebuie avut grijă ca efectele unui aditiv să nu le anuleze pe cele ale altui aditiv.

xxx Hidrocarbon Processing, nov. 1991, p.59

L.P.

Controlul emisiilor de NOx în instalaţiile de amoniac

Există o serie de inconveniente, cînd se utilizează amoniac anhidru, pentru controlul emisiilor de NOx. Unele state şi agenţii cer permisiuni speciale pentru a transfera şi depozita amoniac anhidru. Reducerea emisiilor NOx de la combustia gazelor naturale şi a păcurii distilate cu conţinut scăzut de sulf este realizată prin reducere catalitică selectivă (RCS) după reacţia chimică următoare:

$$4NH_3 + 4NO + O_2 = 4N_2 + 6H_2O$$

Amoniacul necesar pentru această reacţie este furnizat, în general, ca amoniac anhidru (100%). Acesta este transportat cu autocisterna la temperatura mediului ambiant, sub presiune (120-170 psig.) Transferul în rezervor la locul de depozitare cuprinde controlul pompării şi a emiterii vaporilor. De la rezervorul de depozitare amoniacul trece prin vaporizator electric. Vaporii de amoniac emişi (sub presiune) sînt amestecaţi cu aer comprimat drept diluant. Amestecul de amoniac/aer este trimis la un grătar

de distribuţie din interiorul conductei de gaze reziduale, înainte de reducerea catalitică selectivă (RSC).

În New Jersey şi California, depozitarea şi manipularea amoniacului anhidru sînt sub control şi trebuie să se ceară permisiunea pentru construirea şi operarea unor astfel de instalaţii. Motivul pentru această procedură este că vaporii de amoniac sînt toxici. Cel mai grav caz, care trebuie să fie analizat, este o ruptură în rezervorul de depozitare. Astfel de rezervoare sînt dimensionate de obicei pentru volumul a două autocisterne (2x600 gal.), plus spaţiul pentru vapori (15%), sau un volum minim total de 14000 gal. mărimea rezervorului: 8 ft diametrul şi 40ft lungimea).

Calcularea dispersiei arată că, în cazul crăpăturilor la rezervor, concentraţia de amoniac toxică în aer poate ajunge pînă la 1,5 mile de la locul rezervorului. Crăpăturile în rezervor apar însă foarte rar. Dacă unui rezervor sudat i se aplică o recoacere de detensionare, riscul crăpăturilor este micşorat. Costurile "consulting" totale privind protecţia mediului (pentru instalaţiile care au permisiunea de a fi construite şi folosite) sînt de aproximativ 100000 $ plus cheltuielile pentru recoacerea de detensionare a rezervorului proiectat pentru 300 psig.

Un alt inconvenient în utilizarea amoniacului anhidru este expunerea la vapori toxici, în cazul unui accident, în timpul transportului cu autocisterna.

În cazul în care se utilizează amoniac în soluţie apoasă, în loc de calitatea anhidră pot fi obţinute următoarele avantaje:

- Nu este nevoie de nici un sistem de depozitare şi manipulare, dacă concentraţia amoniacului este sub 28% în greutate. Presiunea de vapori totală a unei soluţii apoase de amoniac cu concentraţia de 27,5% în greutate este de 14,3 psia la 850 F;
- Rezervorul de depozitare poate fi fără presiune, proiectat cu acoperiş conic, oferind economii considerabile în comparaţie cu un rezervor sub presiune. Rezervorul este dimensionat pentru volumul a două autocisterne, plus spaţiu pentru vapori, respectiv 14000 gal. Capacitatea de depozitare (în greutate) a NH_3 poate fi redusă însă nu proporţional cu concentraţia NH_3, deoarece greutatea specifică a amoniacului anhidru este numai de aproximativ 60% faţă de cea a apei.

La 85 F, 12000 gal din volumul produsului depozitat reprezintă următoarele cantităţi de NH_3:

Calitatea	Libre NH_3 (100%)
Anhidru	59540
Soluţie apoasă (27,5% în greutate)	24580

Alternativa cu amoniac în soluţie apoasă va fi suficientă pentru a satisface două turbine de gaz de 40 megawatt, timp de două săptămîni.

- Transportul cu autocisternă a amoniacului lichid nu prezintă acelaşi grad de pericol ca cel anhidru, din cauza presiunii de vapori mult mai scăzute a amoniacului apos (13-14 psia).

O problemă întîmpinată atunci cînd se foloseşte amoniac în soluţie apoasă cu concentraţie de 27,5% în greutate este că societatea primeşte acest amoniac şi îl diluează cu apă curentă, care conţine săruri. Vaporizarea amoniacului şi a apei prin injecţie directă în fluxul de gaze reziduale este desigur posibilă însă nu înainte de reducerea catalitică selectivă a NO_x. Catalizatorul V_2O_5/TiO_2 la 650 F cît şi Pt la 5500 F vor fi otrăviţi de săruri, ca de exemplu NaCl/KCl sau SiO_2, rezultînd un puternic declin al eficienţei reducerii catalitice selective. Din acest motiv poate fi utilizat un striper de amoniac, care separă vaporii de amoniac de apă. Un alt avantaj realizat prin utilizarea sistemului de stripare este că aburul va fi utilizat ca mediu de stripare a NH_3. Controlul materiei de alimentare este realizat prin schimbarea fluxului de amoniac apos spre striperul reticular, unde amoniacul va fi spălat pe primele trei talere perforate. Rezultatul este important, deoarece talerele perforate reţin cantităţi foarte mici de lichid.

Date economice. În alegerea între amoniac anhidru şi apos este sigur că alternativa cu amoniacul în soluţie apoasă oferă siguranţă în ceea ce priveşte transportul, depozitarea şi manipularea. Costurile instalaţiei pentru depozitare şi evaporare sînt mult mai scăzute în cazul amoniacului apos, în special în ceea ce priveşte costul rezervorului. Costul funcţionării este mărit din cauza creşterii costului transportului (apa). Costurile per tona NH_3 livrat cu autocisternă, la un amplasament din New Jersey de la un furnizor din Philadelphia sînt următoarele:

Calitate	$/t NH_3 100%
Anhidru	230
Soluţie apoasă (27,5% în greutate)	350

Pentru două turbine de gaze de 40 megawatt, funcţionînd la 42 ppm NOx (injecţie cu apă sau abur) cu sistem RSC (reducere catalitică selectivă) sînt reduse emisiile de NOx la 9 ppm, costul adiţional pentru NH_3 soluţie apoasă va fi de aproximativ 30000 $/an sau 0,003cenţi/kwh, o cantitate neglijabilă.

În plus, procedurile de restricţii, în ceea ce priveşte protecţia mediului, pentru amoniac în soluţie apoasă, se reduc la o simplă înregistrare a rezervoarelor de depozitare a amoniacului în soluţie apoasă.

xxx Hydrocarbon Processing, aug. 1991, p.120

L.P.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202, telefon 37.25.93. sau 37.65.00 int. 22,

cont virament 301.45.07.01., B.C. România, filiala sector VI.

Grafica C. Gherase; corectura Amelia Constantinescu

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei.

SOFTCHIM s.a.

Tehnoredactare computerizată:
Ivan Antonela

POLICOLOR s.a

Str. Th. Pallady, 51, sector 3, Bucuresti
Telefon: 30.57.30, 30.68.35, 30.69.61

Va ofera:

- o larga paleta de rasini sintetice
- o gama completa a produselor de vopsire (chituri, masticuri, grunduri, lacuri, vopseluri si emailuri)
- cerneluri poligrafice de nivel tehnic si calitativ superior

Produsele realizate in cadrul POLICOLOR SA, dupa recepturi si tehnologii moderne, sint destinate tuturor sectoarelor economice si in special pentru:

- industria electronica si electrotehnica
- industria constructoare de masini
- industria de autovehicule
- sectoarelor de reparatii si intretinere auto si navale
- constructii edilitare
- industria prelucrarii lemnului s.a.

Din gama produselor noastre, va recomandam:

- EMAUR - emailuri pentru vopsirea autovehiculelor cu uscare la temperatura ambianta sau 80°C
- AUTOVOPANT 1205 - mastic antifonic si anticorosiv pentru autoturisme
- VINAROM 8206 - vopsele cu inalta calitate, diluabile cu apa pentru vopsiri interioare si exterioare in constructii
- ALSATIL 5072 - emailuri pe baza de rasini sintetice pentru finisari lemn, metale
- POLIMAT 5056 - emailuri cu aspect satinat pentru finisari interioare
- NESTRAPOL - rasini poliesterice nesaturate pentru confectionarea de obiecte turnate, produse armate cu fibre si tesaturi de sticla si textile
- DINOX - rasini epoxidice pentru adezivi, obiecte turnate, armari cu fibre si tesaturi sticla si textile
- COLODUR 5069 - emailuri cu aspect lovitura de ciocan cu uscare la temperatura ambianta
- TEXTOPOL 5007 - emailuri cu aspect texturat cu uscare la temperatura ambianta
- GUDROPOL 3208 - vopseluri epoxi gudron rezistente la apa, medii chimice corosive
- DECALUX 479 - decapant universal a peliculelor de vopsele vechi, agent curatire aragaze
- CARBUROL 2790 - agent de curatire si intretinere carburatoare
- LACURI CARBAMIDICE 6215 - cu emisie redusa de formaldehida pentru finisarea mobilei
- VINIPOL 4050 - grunduri si emailuri rezistente in medii corosive puternice aplicabile pe lemn, metal, zidarie

Mentionam deasemenea produsele:

- hirtie carbon si hirtie indigo
- panglici pentru masini de scris de 13 si 16 mm - negru si bicolor
- panglica alba pentru inscriptionare obiecte de cauciuc

Pentru rezolvarea problemelor dvs., apelati cu incredere la SC POLICOLOR SA.

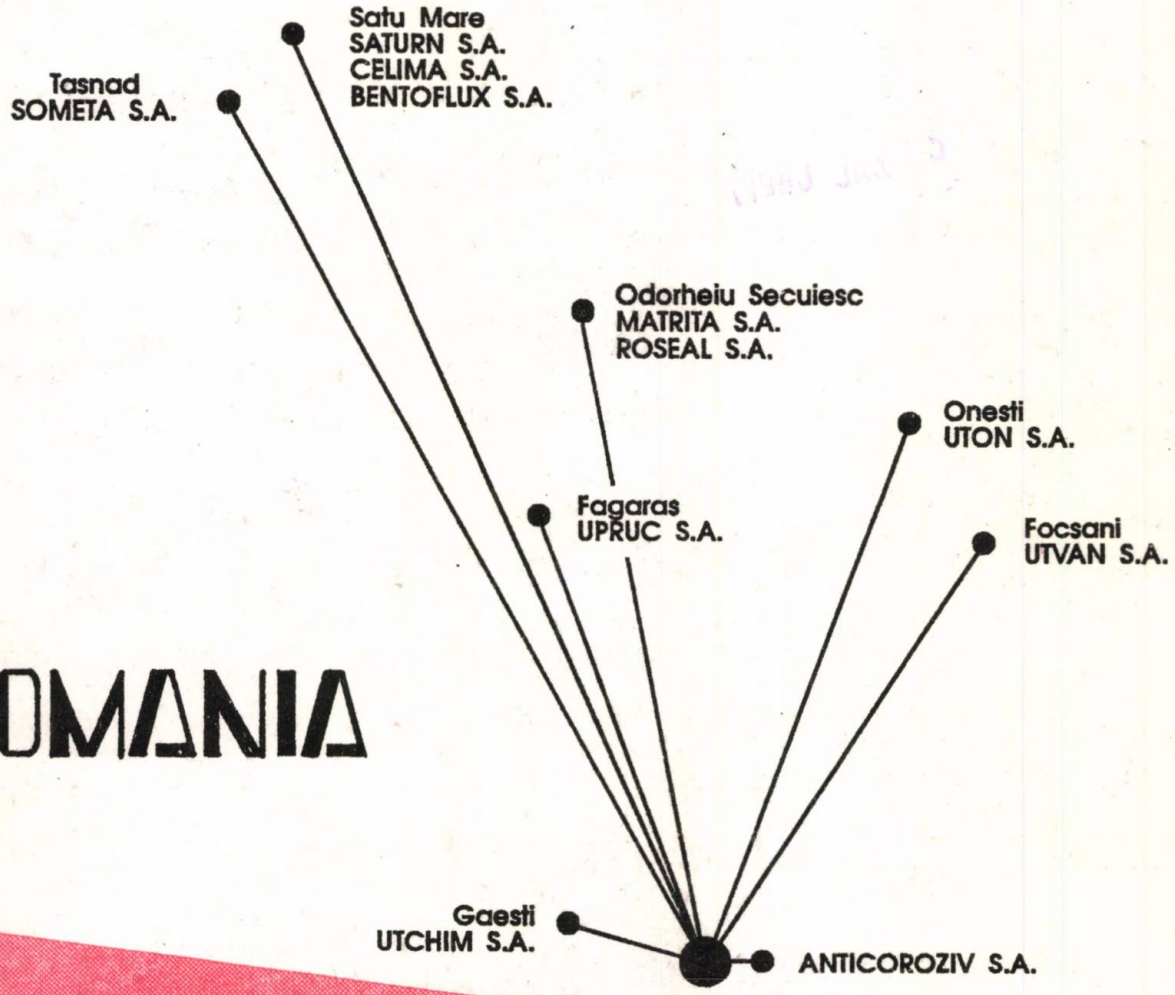
Oricind la dispozitie, contactatin-ne la: telefon 30.57.30, fax 39.60.55, telex 10497.

SOMUC S.A.

SOCIETATEA COMERCIALA SOMUC S.A.

REGISTRUL COMERTULUI J40/351/1991

Un grup de producatori experimentati, asociati al firmei SOMUC S.A. Bucuresti, in producerea si desfacerea de utilaje si echipamente pentru industria chimica, petrochimica si alimentara, va propune o gama larga de servicii.
Punem la dispozitia dv. intregul ansamblu al posibilitatilor noastre.
Produsele noastre au fost solicitate si achizitionate in vederea realizarii unor investitii in Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastra cuprinde o gama larga de produse executate atit in conceptie proprie, cit si dupa documentatii tehnice furnizate de beneficiar.



BUCURESTI - SOMUC S.A.
Bd. Th. Pallady nr. 313; sector 3; cod 74584
telefon: 305420; telex: 11607

E 1446

octombrie 1992
vol. 43, pag. 605 -692
Chem. Abs.:
RCBUAU 43 (10) 605 - 692 (1992)

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE
LA PUBLICAŢIILE

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din cercetare cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

CHIMINFORM DATA S.R.L.

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S.A.: Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, sector 6
Telefon: (01)637-6500/22 sau (01)637-2593; Telefax: (01)312-3160
CONT VIRAMENT: 301.4507.01 la Banca Comercială Română, Fil. sector 6

ABONNEMENTS PAR:
CHIMINFORM DATA S.A. ROUMANIE-BUCAREST, 139,Calea Plevnei, secteur 6
Boîte Postale: 12-202; Télécopieur: +40 1 312-3160
BANQUE: B.C.R. Fil. Secteur 6, compte US$: 47.21.016.068
CÔUT D'UN ABONNEMENT: 144$-REVISTA DE CHIMIE, 60$-MATERIALE PLASTICE

PENTRU ANUL 1993

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL INVĂŢĂMINTULUI ŞI ŞTIINŢEI
Departamentul Ştiinţei

Bucureşti ♦ România

REVISTA DE CHIMIE

octombrie 1992
vol. 43, pag. 605 -692
Chem. Abs.:
RCBUAU 43 (10) 605 - 692 (1992)

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte) ; MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

BADEA FLORIN, BAIULESCU G.EMIL, BĂNCILĂ VIRGILIU, BRANIŞTE GHEORGHE, DUMITRU VALENTIN, GHEORGHIU MIRCEA, HAIDUC IONEL, JINESCU VALERIU, MARGHITA DUMITRU MĂGUREANU ADRIAN, MĂRCEAN MIHAI, MOŢOIU MIHAI, PARASCHIV MIHAI, POPA OLIVIU, PREJMEREANU IOAN, VÎLCU RODICA, VLĂDEA RADU, ZGÎIA ION, ZUGRĂVESCU PAUL

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef) ; DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

10

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN şi A. PREVENTZAS	609 - 613	Oxidarea selectivă a hidrocarburilor C_4 pure pe sistemul catalitic V_2O_5 - M_oO_3
N. ANTOHE, G. SURPĂŢEANU, C. BUDEANU S. CREŢU, E. TUFAN şi M. POPA	614 - 616	Studiu teoretic şi experimental privind reacţiile dintre izotiocianaţii aromatici şi caprolactamă
I. RĂDOI	617 - 621	Electrozi cu mişcări alternative în cinetica electrochimică. I. Efectul vibrat competitiv cu electrozii disc rotativ şi disc inel - rotativ
M. VASS şi V. LĂZĂRESCU	622 - 631	Metode electrochimice de caracterizare a catalizatorilor de tip metal/suport
P. ONU, D. GÂNJU, E. R. RUSSU, M. CRĂCIUN şi S. M. CIOCÎLTEU	632 - 634	Obţinerea şi caracterizarea adsorbtivă a unor zeoliţi granulaţi sferic
O. FLOAREA şi T. DOBRE	635 - 642	Aspecte ale curgerii fazei gazoase prin umpluturi mobile parţiale înecate
M. GAVRILESCU, V. EFIMOV şi R. V. ROMAN	643 - 649	Aspecte privind separarea în cîmp centrifugal a lichidelor de biosinteză
G. SOARE şi E. DANCIU	650 - 653	Eficienţa extinderilor de suprafaţă cu aripioare rectangulare
L. VLĂDESCU, I. BADEA, I. C. CAZACU şi S. PĂSĂRIN	654 - 657	Determinarea cantitativă a aminoacetatului de etil în probe care conţin acid aminoacetic
M. V. POPA, A. BUTUCELEA şi D. ANGHEL	658 - 662	Caracterizarea şi eliminarea fenomenului coroziunii de contact specific elementelor de rulmenţi şi rulmenţilor finiţi

SCURTE COMUNICĂRI

I. VODNÁR, E. KOLOZSI şi D. STĂNESCU	663 - 664	Caracterizarea hidrodinamică şi matematică a aparatelor cu tub central de tiraj sau cu buclă

Biotehnologie 665 ♦ Documentare 684 ♦ Conjunctură economică 673 ♦ Cronică 657 ♦ Informaţii tehnico - ştiinţifice 679 ♦ Marketing-management 670 ♦ Recenzii 631, 649, 653, 662

INHALT

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, A. PREVENTZAS

Selektive Oxydation der reinen C_4 Kohlenwasserstoffen auf dem katalytuschen System V_2O_5 - M_oO_3 609

N.ANTOHE, G.SURPĂŢEANU, C.BUDEANU, S.CREŢU, E.TUFAN, M.POPA

Theoretisches und experimentelles Studium betreffend die Reaktionen zwischen aromatischen Isocyanaten und Kaprolaktam 614

I.RĂDOI

Elektroden mit alternativen Bewegungen in der elektrochemischen Kinetik. I. Die Schwindungswirkung vereinbart mit den rotativen plattenförmigen Eletroden und den rotativen ringförmigen Elektroden 617

M.VASS, V.LĂZĂRESCU

Elektrochemische Methoden zur Charakterisierung der Metall/Träger-Katalysatoren 622

P.ONU, D.GÂNJU, E.R.RUSSU, M.CRĂCIUN, S.M.CIOCILTEU

Herstellung und absorbative Charakterisierung einiger kugelförmig granullerter Zeolithen 632

O.FLOAREA, T.DOBRE

Aspekte der Strömung der Gasphase durch bewegliche, teiweise überschwemmte Füllungen 635

M.GAVRILESCU, V.EFIMOV, R.V.ROMAN

Aspekte betreffend die Trennung der Biosyntheseflüssigkeiten im zentrifugalen Feld 643

G.SOARE, E.DANCIU

Wirksamkeit der Oberflächenerwiterung mit rechteckigen Flügeln 650

L.VLĂDESCU, I.BADEA, I.C.CAZACU, S.PĂSĂRIN

Quantitative Bestimmung des Aminoäthylazetats in Proben welche Aminoessigsäure enhalten 654

SOMMAIRE

V.PĂRĂUSANU, I.PONORAN, A.PREVENTZAS

Oxydation sélective des hydrocarbures C_4 pures sur le systemes catalytique V_2O_5 - M_oO_3 609

N.ANTOHE, G.SURPĂŢEANU, C.BUDEANU, S.CREŢU, E.TUFAN, M.POPA

Etude théorique et experimentale concernant les réactions entre les isothiocyanates et la caprolactame 614

I.RĂDOI

Electrodes a mouvementes alternatifs dans la cinétique électrochimique. I. Effet vibré compétitif a électrode disque et disque-anneau rotatif 617

M.VASS, V.LĂZĂRESCU

Méthodes électrochimiques de caractérisation des catalyseurs de type métal/support 622

P.ONU, D.GÂNJU, E.R.RUSSU, M.CRĂCIUN, S.M.CIOCILTEU

Obtention et caractérisation adsorbtive de quelques zéolithes granulés sphériquement 632

O.FLOAREA, T.DOBRE

Aspects de l'écoulement de la phase gaseuse par garnissages mobiles,noyés 635

M.GAVRILESCU, V.EFIMOV, R.V.ROMAN

Aspectes concernant la séparation dans un champ centrifugaire des liquides de byosynthese 643

G.SOARE, E.DANCIU

Efficience des extensions de surfaces a ailettes rectangulaires 650

L.VLĂDESCU, I.BADEA, I.C.CAZACU, S.PĂSĂRIN

Détermination quantitative de l'aminoacétate d'ethyle dans les essais contenant de l'acide aminoacétique 654

M.V.POPA, A.BUTUCELEA, D.ANGHEL
Charakterisieru ng und Beseitigung der Kontaktkorrosion-serscheinung, welche für kugellagerbestandteile und gefertigte Kugellager spezifischist 658

KURZBERICHTE

I.VODNAR, E.KOLOZSI, D.STĂNESCU
Hydrodynamische und mathematischeCharakterirlerung der Apparate mit zentraler Zugröhre oder mit Schleife. 663

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, Romania

M.V.POPA, A.BUTUCELEA, D.ANGHEL
Caractérisation et élimination du phénomene de la corrosion de contact spécifique aux élements de roulements et roulements finis 658

BREVES COMMUNICATIONS

I.VODNAR, E.KOLOZSI, D.STĂNESCU
Caractérisation hydrodynamique et mathématique des appareils a tube central de tirage ou a boucle 663

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P.12-202, Romania

CONTENTS

V. PĂRĂUSANU, I.PONORAN, A.PREVENTZAS
Pure, C_4 Hydrocarbons Selective Oxidation on the V_2O_5 - MoO_3 Catalytic System 609

N.ANTOHE, G.SURPĂŢEANU, C.BUDEANU, S.CREŢU, E.TUFAN, M.POPA
Theoretical and Experimental Study on the Reactions of the Aromatic Isocyanates and the Caprolactam 614

I.RĂDOI
Alternative Movement Electrodes In the Electrochemical Kinetics I. The Competitive Vibrated Effect Got with Rotary Disc and Disc-Ring Electrodes, Respectively 617

M.VASS, V.LĂZĂRESCU
Electrochemical Methods for the Characterization of the Metal/Support Type Catalysts 622

P.ONU, D.GÂNJU, E.R.RUSU, M.CRĂCIUN, S.M. CIOCILTEU
Production and Absorbtion Characterization of Certain Spheric, Granulated Zeolites 632

O.FLOREA, T.DOBRE
Aspects Concerning the Gaseous Phase Flow through the Partially Flooded Mobile Packings 635

Содержание

В. ПЭРЭУШАНУ И. ПОНОРАН, А. ПРЕВЕНТЗАС
Избирателъное окисление чистых углеводородов C_4 на каталитической системе V_2O_5-MoO_3. 609

Н. АНТОХЕ, Г. СУРПЭЦЯНУ, К. БУДЯНУ, С. КРЕЦУ, Е. ТУФАН, М. ПОПА
Теоретическое и экспериментальное исследование реакций ароматических изатиоцианатов с капролактамом. 614

И. РЭДОЙ
Электроды с возвратно поступателъным движением в электрохимической кинетике I .Конкурентный вибрационный эффект с электродами ротативный диск и диск - ротативное - кольцо. 617

М. ВАСС, В. ЛЭЗЭРЕСКУ
Электрохимические методы охарактеризования катализаторов типа металл /подкладка. 622

П. ОНУ, Д. ГЫНЖУ, Е. Р. РУССУ, М. КРЭЧУН, С. М. ЧИОКЫЛТЕУ
Получение и абсорбирующее охарактеризование гланулярных сферических цеолитов. 632

О. ФЛОАРЯ, Т. ДОБРЕ
Аспекты течения газовой фазы через мобилъные потопленные частичные насадки 635

M.GAVRILESCU, V.EFIMOV, R.V.ROMAN

Aspects on the Biosynthesis Liquids Separation in Centrifugal Fields 643

G.SOARE, E.DANCIU

The Efficiency of the Surface Area Expansion with Rectangular Fins 650

L.VLĂDESCU, I.BADEA, I.C.CAZACU, S.PĂSĂRIN

Ethyl Aminoacetate Quantitative Determination in Samples Containing Aminoacetic Acid 654

M.V.POPA, A.BUTUCELEA, D.ANGHEL

Characterization and Elimination of Contact Corrosion Specific to the Finished Ball Bearings and Bearing Elements 658

BRIEF REPORTS

I.VODNAR, E.KOLOZSI, D.STĂNESCU

Hydrodynamical and Mathematical Characterization of the Apparata Having a Central Draught Tube or a Loop 663

М. ГАВРИЛЕСКУ, В. ЕФИМОВ, Р. В. РОМАН

Аспекты выделения в центрифугированном поле биосинтезных жидкостей. 643

Г. СОАРЕ, Е. ДАНЧЮ

Эффективностъ поверхностных расширений с прямоугольными ребрами 650

Л. ВЛЭДЕСКУ, И. БАДЯ, И. К . КАЗАКУ, С . ПЭСЭРИН

Количественное определение аминоацетата этила в пробах аминоуксусной кислоты. 654

М. В. ПОПА, А .БУТУЧЕЛЯ, Д .АНГЕЛ

Охарактеризование и удаление феномена примыкателъной специфичной коррозии у элементов подшипников и оформленных подшипников. 658

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ВОДНАР, Е. КОЛОЖИ, Д. СТЭНЕСКУ

Гидродинамическое и математическое представление приборов с централъной вытяжной трубкой или с петлёй. 663

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

VICTOR PĂRĂUŞANU
ILEANA PONORAN
ATHANASSIOS PREVENTZAS

Oxidarea selectivă a hidrocarburilor C_4 pure pe sistemul catalitic V_2O_5-MoO_3

C.Z: 547.2..541.128

This paper, based upon a systematical and experimental study, comes to complete the literature data on the pure C_4 hydrocarbons selective hydrogenation in a heterogeneous catalysis. The operating conditions that render competitive the maleic anhydride synthesis from these hydrocarbons are estalished.

Hidrocarburile C_4 constituie una din cele mai importante surse de materii prime pentru industria de carburanţi şi industria petrochimică. Preocupările pentru valorificarea acestor hidrocarburi sînt justificate datorită cantităţilor mari, care se găsesc în gaze asociate din cîmpurile petroliere şi în produsele rezultate în procesele de prelucrare secundară a ţiţeiului, în produsele de la piroliza fracţiilor petroliere, în fracţiile de hidrocarburi sintetice obţinute la conversia metanolului şi în reacţiile de hidrogenare selectivă a oxidului de carbon, cunoscute sub numele de sinteze Fischer-Tropsch.

Exceptînd gazele de sondă, toate celelalte surse sînt constituite din amestecuri mai mult sau mai puţin complexe de hidrocarburi C_4. In procesele de prelucrare termică a hidrocarburilor, cum sînt reducerea de viscozitate, cracarea termică, cocsarea întîrziată şi piroliza, rezultă fracţii C_4, în care predomină olefinele şi dienele [1,2].

Disponibilul ridicat de hidrocarburi C_4 explică eforturile de cercetare-dezvoltare depuse pe plan mondial pentru valorificarea eficientă a acestora.

O reacţie deosebit de interesantă, atît din punct de vedere teoretic cît şi practic, o constituie oxidarea selectivă a hidrocarburilor C_4 la anhidridă maleică. Anhidrida maleică este un produs petrochimic de bază fiind utilizată pe scară largă în sinteze organice, fabricarea plastifianţilor şi ca monomer pentru obţinerea răşinilor poliesterice.

Mult timp anhidrida maleică a fost fabricată exclusiv prin oxidarea catalitică a benzenului [3,4,5], tehnologie care prezintă însă mari dezavantaje în special datorită poluării mediului înconjurător, care este determinată de benzenul nereacţionat, precum şi de pierderea a 33% din atomii de carbon în urma stoichiometriei reacţiei, datorită obţinerii unei substanţe cu 4 atomi în moleculă, plecînd de la una cu 6 atomi de carbon.

Datele de literatură, referitoare la oxidarea hidrocarburilor C_4 la anhidridă maleică, prezintă o mare varietate de procese tehnologice, brevetele înscrise studiind numeroase clase de catalizatori oxidici, cum sînt sistemele V_2O_5-MoO_3, V_2O_5-P_2O_5, Mo-Bi-P şi molibdaţi metalici.

In special sînt modificate rapoartele între componenţii catalizatorilor, precum şi activatorii care practic cuprind toate elementele cu caracter metalic. Limitele de temperatură utilizate în reactor sînt destul de largi, între 300-600°C, iar timpii de contact sînt cuprinşi între 1-2 s. Se lucrează în general cu concentraţii ale butenelor sub limita de explozie, cel mai adesea 1% vol în aer. Majoritatea datelor cunoscute se referă la procedeul cu strat fix de catalizator, deşi industrial s-a impus procesul în strat fluidizat [6].

In cazul oxidării butenelor s-a găsit că se obţin aceleaşi randamente, dacă se pleacă de la 1-butenă sau 2-butenă [7]. Experienţele altor autori nu confirmă însă aceste date [8].

Literatura de specialitate, care tratează oxidarea hidrocarburilor C_4, s-a axat în special pe stabilirea unor corelaţii între proprietăţile fizico-structurale şi chimice ale catalizatorilor şi activitatea lor catalitică, precum şi pe mecanismul reacţiilor implicate în procesele de transformare a diferitelor hidrocarburi C_4 în anhidridă maleică [6,8,11].

Cum rezultă din figura 1, care sintetizează unele date de literatură, paralelismul dintre proprietăţile catalitice şi

Prof. dr. ing. VICTOR PĂRĂUŞANU şi conf. dr. ing. ILEANA PONORAN, Academia de Studii Economice - Bucureşti. Facultatea de Management. Dr. ing. ATHANASSIOS PREVENTZAS, Institutul Politehnic - Bucureşti.

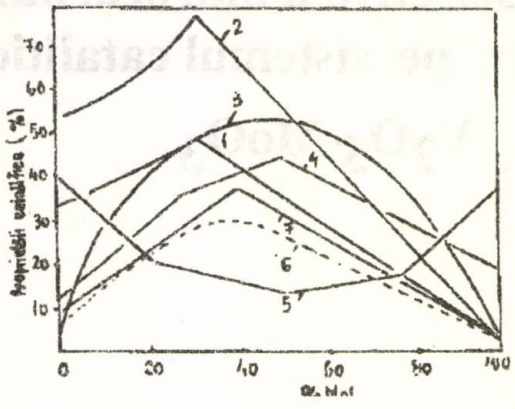


Fig.1. Corelaţii între proprietăţile catalitice şi unele caracteristici fizico - chimice ale sistemului catalitic V_2O_5 - MoO_3.

1- activitatea catalitică[10]; *2*-selectivitate [47];*3*- activitate catalitică [53]; *4*-conductibilitate electrică [52]; *5* - energie de activare a conductibilităţii electrice; *6* - lucrul de extracţie al electronului; *7* - concentraţia V^{4+}

diverşi parametri structurali pentru sistemul catalitic V_2O_5-MoO_3, este remarcabil şi în acelaşi timp greu de găsit la alte tipuri de catalizatori [9,12,14].

Datele contradictorii cu privire la comportarea hidrocarburilor C_4 în reacţiile de oxidare selectivă la anhidridă maleică, au determinat efectuarea unor studii asupra reacţiei de oxidare a hidrocarburilor C_4 individuale, cu catenă normală în condiţii de lucru similare.

In această lucrare se prezintă rezultatele obţinute la oxidarea selectivă a hidrocarburilor C_4 pure pe sistemul catalitic V_2O_5-MoO_3.

Partea experimentală

Ca materii prime pentru studiul oxidării selective la anhidridă maleică , au fost utilizate hidrocarburi C_4 pure : *n*-butan, 1-butenă, *cis*-2-butenă, *trans*-2-butenă şi butadienă monomer de concentraţie 99,5 %.

Procesele s-au studiat într-un reactor de laborator cu strat fix de catalizator, de tip tubular, cu curgere continuă.Catalizatorul s-a preparat în raport echimolar V_2O_5-MoO_3, care s-a dovedit a avea o activitate optimă în reacţiile de oxidare a hidrocarburilor [13].Prepararea s-a făcut după revendicările din brevetul [15].Produşii au fost analizaţi prin metode chimice şi cromatografice.

S-au efectuat o serie de experimentări la temperaturi variabile, cu menţinerea constantă a celorlalţi parametri de proces şi anume : presiunea, concentraţia hidrocarburii în amestecul iniţial de reacţie aer-hidrocarbură şi viteza spaţială .In a doua serie de experimentări, la temperatura optimă stabilită pentru fiecare hidrocarbură , s-au efectuat cercetări la viteze spaţiale diferite.

Experimentări preliminare cu hidrocarburi C_4 ramificate, izobutan şi *izo*butenă , au arătat că oxidarea acestora nu conduce la anhidridă maleică.Acest rezultat era de aşteptat deoarece catalizatorul, pe care s-a lucrat, nu posedă proprietăţi de izomerizare a catenei hidrocarburilor.

Rezultate experimentale

Rezultatele experimentale obţinute la oxidarea *n*-butanului, 1-butenei, *cis*-2-butenei, *trans*-2-butenei şi 1,3-butadienei pe catalizatorul V_2O_5-MoO_3, la temperaturi variabile ale patului catalitic, sînt prezentate în tabelul 1.

S-a lucrat în intervalul de temperaturi de 300-450 ^oC şi viteza spaţială de 1500 h^{-1}, exprimată în condiţii normale de temperatură şi presiune.In toate experienţele presiunea în reactor a fost apropiată de presiunea atmosferică, respectiv 250 mm col. apă, necesară învingerii căderilor de presiune pe sistemul de reacţie şi de separare a produşilor de reacţie.Datele din acest tabel au fost transformate în procente molare şi s-au reprezentat grafic în figura 2.

Alura curbelor de selectivitate în anhidridă maleică arată că în intervalul de temperatură studiat oxidarea hidrocarburilor trece printr-un optim care se deplasează de la 375^oC la 400^oC şi 420^oC în ordinea : *cis*-2-butenă, *trans*-2-butenă şi 1-butenă, respectiv *n*-butan.In cazul oxidări 1,3-butadienei apare un maxim larg, tip platou , în intervalul 400-450^oC.

Tabelul 1

OXIDAREA HIDROCARBURILOR C_4, LA TEMPERATURI DIFERITE, PE SISTEMUL CATALITIC V_2O_5-MoO_3

(viteza spaţială: 1500h^{-1}, concentraţia hidrocarburii în aer 2% mol)

Hidrocarbură	Randamentul în anhidridă maleică, % gr la temperatura de ^oC						
	300	325	350	375	400	425	450
n-Butan	-	-	-	9,3	12,5	14,0	11,0
1-Butena	16,3	25,9	31,5	38,2	38,7	38,4	31,5
trans-2-Butenă	18,0	27,8	35,0	38,9	40,3	37,0	29,7
cis-2-Butenă	24,9	38,6	44,7	49,2	47,1	42,0	38,2
1,3-Butadienă	43,6	68,4	78,6	89,1	96,4	96,2	93,3

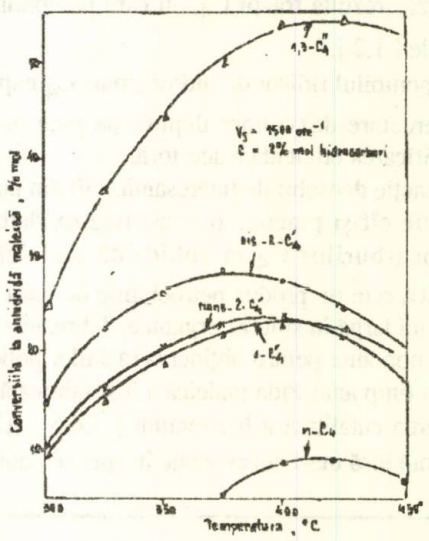


Fig. 2 Oxidarea hidrocarburilor C_4 pur la temperaturi variabile. Catalizator : V_2O_5 - MoO_3 .

In ce priveşte valorile absolute ale selectivităţilor în anhidridă maleică, acestea cresc în ordinea : *n* - butan, 1-butenă şi *trans*-2-butenă, *cis*-2-butenă şi butadienă.In ordinea menţionată creşterile de selectivitate sînt foarte mari, de la 10% molare pentru *n*-butan la peste 50% molare pentru 1-3-butadienă, butenele situîndu-se la valori intermediare de 20-30% molare. Rezultă deci că *n*-butanul prezintă rezistenţă maximă la oxidare, rezistenţă care scade la butene şi butadienă.

In tabelul 2 sînt prezentate datele obţinute la oxidarea hidrocarburilor C_4 pure, pe catalizatorul V_2O_5-MoO_3 în condiţii optime de temperatură şi viteze spaţiale variabile, cuprinse între 800 şi 2200 h^{-1}.S-a menţinut concentraţia de aproximativ 2% molare a hidrocarburii în amestecul iniţial de reacţie şi presiunea în reactor apropiată de presiunea atmosferică.In acest tabel se prezintă, pe lîngă selectivitatea în anhidridă maleică şi selectivităţile în principalii produşi de reacţie şi anume : oxid de carbon, dioxid de carbon, acizi alifatici, precum şi hidrocarbura nereacţionată.Datele de randamente în produse din tabelul 2 au fost transformate în procente molare şi reprezentate grafic în figurile 3-7.

Din curbele din figura 3 rezultă că oxidarea *n*-butanului la temperatura de 425°C, la viteze spaţiale mici, conduce în principal la oxizi de carbon şi numai în proporţie de 10% mol la anhidridă maleică.

In intervalul de viteze spaţiale studiat, de 800-2200 h^{-1}, conversia globală a *n*-butanului scade de la 50% mol. la circa 30% .In paralel scad şi randamentele în produşi de reacţie, oxizii de carbon în măsură mai mare comparativ cu anhidrida maleică.In produşii de reacţie au fost identificate de asemenea butenele şi 1,3-butadiena.Curbele de transformare în produse, aproape paralele şi crescînd în ordinea butadienă, butene, anhidridă maleică, pledează pentru un mecanism de reacţie cu trepte succesive de dehidrogenare oxidativă a butanului la butene, apoi la butadienă.

Modificarea gradului de transformare în oxizi de carbon este mai accentuată, ceea ce pledează în favoarea ipotezei că toţi produşii din amestecul de reacţie, inclusiv anhidrida maleică, se pot transforma direct în oxizi de carbon, prin reacţii de ardere directă.

Aceste date arată că sistemul catalitic V_2O_5-MoO_3 prezintă activitate slabă în reacţia de oxidare selectivă a *n*-butanului la anhidridă maleică şi aceasta probabil tocmai datorită activităţii sale dehidrogenante reduse.

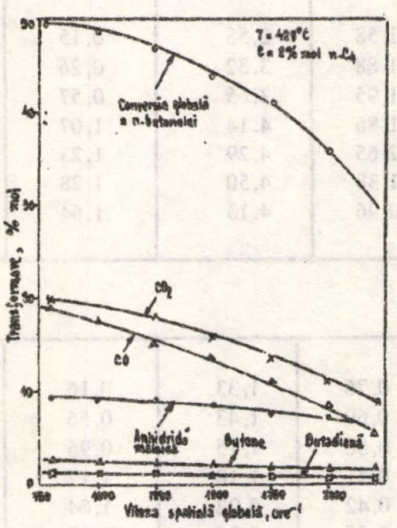


Fig. 3. Oxidarea *n* - butanului la temperatură constantă. Catalizator : V_2O_5 - MoO_3.

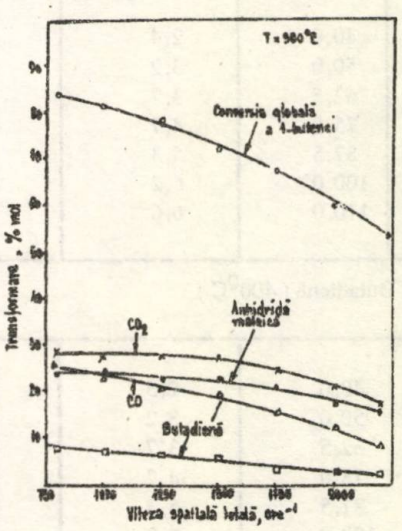


Fig. 4.Oxidarea *n* - butenei la temperatură constantă. Catalizator : V_2O_5 - MoO_3.

Tabelul 2

OXIDAREA HIDROCARBURILOR C_4 LA VITEZE SPAŢIALE DIFERITE, PE SISTEMUL CATALITIC V_2O_5 - MoO_3.

(viteza spaţială 1500 h^{-1} concentraţia hidrocarburii în aer 2% mol)

n - Butan (425°C)

Nr.crt.	Condiţii de lucru			Produşi de reacţie, g/h				Hidrocarburi nereacţionate, %
	Aer, l/h	Hidrocarbură alimentată, g/h	Viteza spaţială, h^{-1}	Anhidridă maleică	CO	CO_2	Acizi alifatici	
0	1	2	3	4	5	6	7	8
1	40,0	2,6	800	0,42	0,90	1,58	0,04	50,4
2	50,0	3,1	1000	0,48	1,05	1,84	0,13	51,5
3	62,5	3,7	1250	0,53	1,09	2,01	0,38	52,7
4	75,0	4,6	1500	0,65	1,20	2,33	0,50	55,9
5	87,5	5,4	1750	0,69	1,15	2,21	0,89	59,3
6	100,0	6,1	2000	0,73	0,95	2,00	1,07	64,6
7	110,0	6,6	2200	0,75	0,70	1,84	1,17	70,0

1 - Butenă (380^{0}C)

0	1	2	3	4	5	6	7	8
8	40,0	2,4	800	1,00	1,18	2,05	0,25	16,9
9	50,0	3,2	1000	1,33	1,44	2,66	0,40	19,1
10	62,5	3,6	1250	1,48	1,43	2,99	0,48	20,8
11	75,0	4,7	1500	1,83	1,78	3,84	0,29	27,5
12	87,5	5,3	1750	2,00	1,58	4,02	0,55	32,5
13	100,0	6,3	2000	2,29	1,53	3,97	0,68	40,0
14	110,0	6,7	2200	2,08	1,20	3,62	0,97	44,9

cis - 2 - Butenă (375^{0}C)

15	40,0	2,5	800	1,62	1,30	2,28	0,10	0,9
16	50,0	3,1	1000	1,90	1,47	2,82	0,19	5,0
17	62,5	3,6	1250	1,94	1,54	3,07	0,52	10,1
18	75,0	4,5	1500	2,21	1,53	3,62	0,74	18,8
19	87,5	5,3	1750	2,18	1,54	4,02	0,93	26,9
20	100,0	6,2	2000	1,65	1,21	3,86	1,80	38,5
21	110,0	6,5	2200	1,06	0,69	3,45	2,28	50,0

trans -2 - Butenă (400^{0}C)

22	40,0	2,4	800	1,05	1,58	2,55	0,15	1,5
23	50,0	3,2	1000	1,37	1,88	3,32	0,26	3,2
24	62,5	3,7	1250	1,57	1,95	3,65	0,57	7,0
25	75,0	4,7	1500	1,89	1,86	4,14	1,07	14,9
26	87,5	5,3	1750	1,96	2,65	4,29	1,23	21,6
27	100,0	6,2	2000	2,19	1,38	4,50	1,28	33,2
28	110,0	6,6	2200	2,08	0,96	4,13	1,64	40,1

1,3 - Butadienă (400^{0}C)

29	40,0	2,5	800	2,60	0,76	1,33	0,16	4,2
30	50,0	3,2	1000	3,30	0,69	1,43	0,66	5,5
31	62,5	3,7	1250	3,65	0,50	1,15	0,96	13,9
32	75,0	4,7	1500	4,52	0,41	1,18	1,17	20,5
33	87,5	5,3	1750	4,48	0,42	0,92	1,04	32,5
34	100,0	6,2	2000	4,02	0,25	0,94	1,15	44,5
35	110,0	6,7	2200	3,35	0,23	0,91	0,69	60,1

Datele referitoare la oxidarea 1-butenei, prezentate în figura 4, arată că reacţia are loc cu viteze superioare comparativ cu reacţia de oxidare a *n*-butanului, la temperatura optimă de 380^{0}C şi viteze spaţiale mici, conversia globală este de peste 80%.

In intervalul de viteze spaţiale de 800-2200 h^{-1} conversia scade la 55%.Transformarea în anhidridă maleică este de 25 % mol şi rămîne aproape constantă pînă la 1750 h^{-1}.Butadiena apare ca produs intermediar şi în acest caz, dar la concentraţii apreciabil mai mari decît în cazul *n*-butanului, ceea ce demonstrează ce rezistenţă maximă la atacul oxidativ prezintă *n*-butanul.

Figurile 5 şi 6 arată că randamentele de transformare ale *cis*-2-butenei în anhidridă maleică , în condiţii similare de lucru, sînt superioare celui găsit la oxidarea 1-butenei, a cărei comportare este apropiată de a *trans*-2-butenei.

Randamentele în oxizi de carbon, în cazul oxidării butenelor, indiferent de izomerul de la care se pleacă, sînt mai mari decît la oxidarea *n*-butanului cu 50% pînă la 10% molare, ceea ce demonstrează că reacţia consecutivă de oxidare hidrocarbură-anhidridă maleică-oxizi de carbon are loc cu o viteză mai mare decît reacţia paralelă hidrocarbură -oxizi de carbon.O comportare deosebită s-a constatat în cazul oxidării 1,3-butadienei pe catalizatorul V_2O_5-MoO_3, cum rezultă din figura7. Pe acest catalizator se obţin transformări ale butadienei la anhidridă maleică aproape de 60% mol, randamente care se menţin la 40% mol, chiar la limita superioară a intervalului de viteze spaţiale studiate.

Selectivitatea în anhidridă maleică este de asemenea foarte bună, deoarece gradele de transformare în principalii produşi secundari, oxizii de carbon, sînt mici,

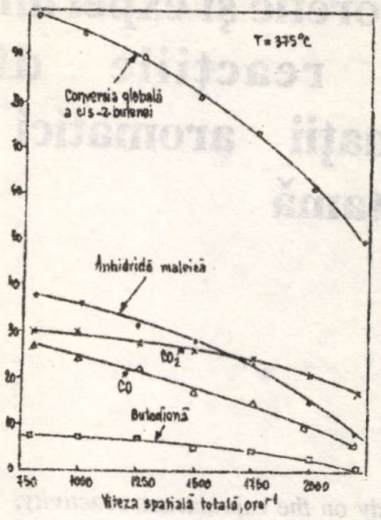


Fig. 5 Oxidarea cis - 2 - butenei, la temperatură constantă. Catalizator: V_2O_5 - MoO_3.

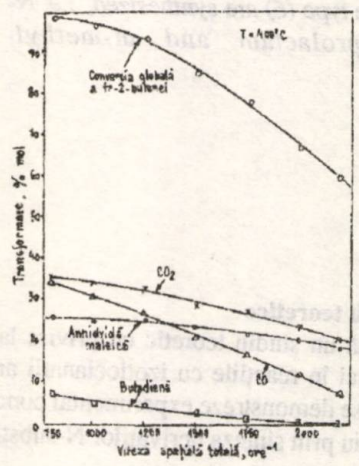


Fig.6 Oxidarea trans - 2 - butenei, la temperatură constantă. Catalizator : V_2O_5 - MoO_3 .

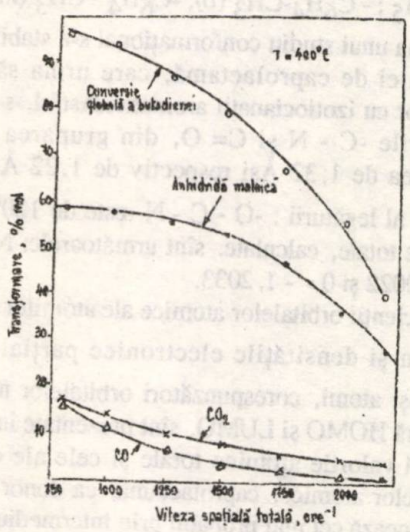


Fig.7 Oxidarea 1,3 - butadienei, la temperatură constantă. Catalizator : V_2O_5-MoO_3.

sub 10% mol la viteze spaţiale mai mari de 1750 h^{-1}.

Concluzii

Din studiul experimental, sistematic, efectuat pe acelaşi catalizator, în aceeaşi instalaţie şi în condiţii similare de lucru, s-au desprins următoarele concluzii: pe catalizatorul V_2O_5-MoO_3, în produşii de reacţie, au fost identificate etape intermediare, stabile, de dehidrogenare, respectiv butene şi butadienă.Rezultă că reacţia are loc prin etape succesive de dehidrogenare, prin complecşi pi de chemosorbţie, pînă la butadienă, după care are loc formarea unui peroxid ciclic al butadienei, care în continuare se transformă în anhidridă maleică.

Randamentele de transformare ale hidrocrburilor C_4 pure pe catalizatorul V_2O_5-MoO_3 cresc în ordinea: *n*-butan < *trans*-2-butenă<1-butenă<*cis*-2-butenă<1,3-butadienă.

Rezultă deci că sistemul catalitic V_2O_5-MoO_3 este un catalizator specific de înaltă performanţă, pentru reacţia de oxidare selectivă a 1,3-butadienei la anhidridă maleică.Butenele şi mai ales *n*-butanul sînt însă oxidate cu randamente nesatisfăcătoare la anhidridă maleică.

Bibliografie

1. SUCIU, G. ,Ingineria prelucrării hidrocarburilor, Ed. Tehnică Bucureşti, **2**, 1974, p.201
2. INUI, T., MATSUDA, H., YAMASAO, O., NAGATO, H., FUKUDA, UKAWA T. şi MIYAMATO A., J.Cat. 98, nr.**2**, 1986, p.491
3. SHERWOOD, R., Ref. Eng. **10**, 1959, p.37
4. *** Scientific Desing Co., Brevet India, nr.75169, 1961
5. RICHTER, B., L' Industrie du Petrole en Europe, 338, 1988, p.70
6. SUCIU, D., Hydrocarbon Proc., oct. 1982, p.342
7. VELEA, I. şi MIHAIL, R., Tehn. sintezei monomerilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966, p.792
8. SKINNER, W. şi TISSEN, D., Ind.Eng.Chem **53** , nr.7, 1961 p.557
9. BRETTON, H., WAN, S. şi DODGE, B., Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p.594
10. DELGRANGE, J.C. şi BLANCHARD, M., Bull. Soc. Chim. France, 1969, p.1328
11. AI, M., BONTRY, P. şi MONTARNAL, M., Bull.Soc.Chim. France, 1970, p.2775
12. EJKOVA, Z.J., JOFFE, I.I, .KAZANSKI, V.B., KRINLOVA, A.V. şi LIUBARSKI, A.G., Kin. i. Katal. **5**, 1964, p.861
13. POP, G., Rev.Chim., Bucureşti, **13**, nr. 1, 1962, p.16
14. POP, G., Studii şi Cer. St. Chim. Academia RSR, Timişoara, **9**, nr. 1 - 2, 1962, p.97
15. SHARMA, R.K., MC. LEAN, D.R. şi BARDWELLE, J., Indian J. Technol . **3**, 1965, p.206

Intrat în redacţie: 28 VIII 1991

NICOLAE ANTOHE
GHEORGHE SURPĂŢEANU
CONSTANTIN BUDEANU
STELIANA CREŢU
EUGENIA TUFAN
MARIANA POPA

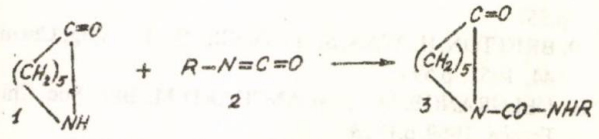
Studiu teoretic şi experimental privind reacţiile dintre izotiocianaţii aromatici şi caprolactamă

C.Z. : 661.7

The first part of this paper represents a theoretical study on the caprolactam reactivity, resorting to the total atomic charges and to atomic orbital coefficients of the N, C and O atoms in the amide group.These values were calculated by the EHT method.
The conclusion was that the caprolactam, as a nucleophilic reaction agent, acts through the nitrogen atom. From the experimental point of view, the theoretical suppositions are checked and caprolactam, N substituted derivatives, of the type (6) are synthesized, i.e. N-thioanilidecaprolactam, o-methyl-thio-anilidecaprolactam and m-methyl-thioanilidecaprolactam.

Izotiocianaţii reacţionează cu o serie de agenţi nucleofilici de reacţie cum sînt : alcoolii, fenolii, acizii carboxilici, aminele, hidrazinele şi aminoacizii [1-5] obţinîndu-se derivaţii corespunzători ai tioureei.

In literatura de specialitate [6] este menţionat faptul că izotiocianaţii reacţionează cu caprolactama formînd compuşi N-substituiţi ai acestuia de tipul (3), după reacţia următoare :

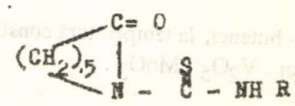


Klopman, G [7] a făcut referiri cu privire la reactivitatea izotiocianaţilor de ortotolil, metatolil şi paratolil şi a sugerat ideea că în reacţiile controlate de sarcină, izotiocianaţii menţionaţi anterior reacţionează cu agenţii nucleofili prin intermediul atomului de carbon al grupării izotiocianice.

Dr.chim.NICOLAE ANTOHE şi ing. MARIANA POPA, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice - Săvineşti.
Dr. ing. GHEORGHE SURPĂŢEANU şi prof. dr. doc. CONSTANTIN BUDEANU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială
Prof. dr. ing. STELIANA CREŢU şi ing. EUGENIA TUFAN, Academia de Studii Economice - Bucureşti. Facultatea de Management.

Consideraţii teoretice

Se prezintă un studiu teoretic cu privire la reactivitatea caprolactamei în reacţiile cu izotiocianaţii aromatici şi se încearcă să se demonstreze experimental concluziile acestui studiu prin sinteza derivaţilor N-substituiţi de tipul:



în care :

R: $-C_6H_5$; $-C_6H_4-CH_3$ (*o*); $-C_6H_4-CH_3$ (*m*)

In urma unui studiu conformaţional s-a stabilit geometria moleculei de caprolactamă, care urma să fie supusă reacţiilor cu izotiocianaţii aromatici.Astfel, s-a stabilit că: legăturile -C - N şi C= O, din gruparea amidică au lungimea de 1,32 Åşi respectiv de 1,22 Å: unghiul de valenţă al legăturii : -O - C - N -este de 120°C. Sarcinile atomice totale, calculate, sînt următoarele: N = - 0,2894: C = 1,0022 şi 0 = - 1,2033.

Coeficienţii orbitalelor atomice ale atomilor de N, C şi O, precum şi densităţile electronice parţiale $(C_r^f)^2$ ale aceloraşi atomi, corespunzători orbitalelor moleculare de frontieră HOMO şi LUMO, sînt prezentate în tabelul 1.

După valorile atomice totale şi cele ale coeficienţilor orbitalelor atomice, caprolactama, ca donor de electroni, reacţionează cel mai probabil prin intermediul atomului de azot.

In tabelul 2 sînt prezentate valorile energiilor orbitalelor moleculare de frontieră ale izotiocianaţilor de tolil (orto, meta, şi para) şi ale caprolactamei, calculate de autori.

Tabelul 1

COEFICIENŢII ORBITALELOR ATOMICE ŞI VALORILE DENSITĂŢILOR ELECTRONICE PARŢIALE ALE ATOMILOR DE N, C, O DIN CAPROLACTAMĂ

Caprolactama	Coeficienţii orbitalelor atomice		
	N	C	O
HOMO	+0,6137	+0,1944	-0,2454
LUMO	-0,5299	+0,9514	-0,4140
	Densităţile electronice parţiale $(C_r^f)^2$		
	N	C	O
HOMO	0,376	0,037	0,060
LUMO	0,280	0,905	0,171

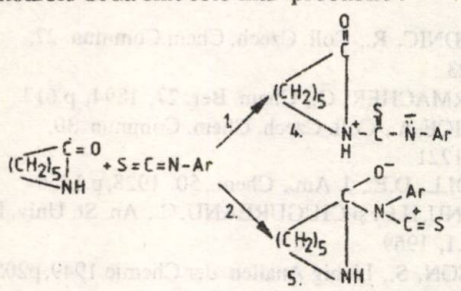
Tabelul 2

ENERGIILE ORBITALELOR MOLECULARE DE FRONTIERĂ

Reactantul	Orbitalul	Energia, eV
Izotiocianatul de paratolil	HOMO	-11,795
	LUMO	- 9,818
Izotiocianatul de ortotolil	HOMO	-11,923
	LUMO	- 9,829
Izotiocianatul de metatolil	HOMO	-11,845
	LUMO	- 9,817
Caprolactamă	HOMO	-12,873
	LUMO	9,928

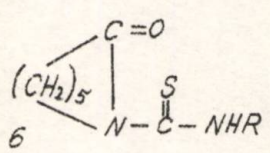
Este cunoscut faptul că, din punct de vedere energetic, sînt favorizate interacţiile dintre orbitalul HOMO al unui reactant cu orbitalul LUMO al celuilalt reactant, între care există cea mai mică diferenţă de energie [7].

Intre izotiocianaţii aromatici şi caprolactamă sînt astfel posibile mai multe tipuri de interacţii, dintre acestea următoarele două sînt cele mai probabile :



Dată fiind diferenţa de energie mai mică, dintre energia orbitalului HOMO al caprolactamei şi energia orbitalului LUMO din izotiocianaţii de tolil, interacţia 1 este favorizată din punct de vedere energetic. Acestei interacţii i-ar corespunde formarea unui intermediar (4), care la rîndul lui s-ar transforma în două moduri :

1) cu formarea unui derivat de N- tioanilidocaprolactamă (6) cu formula următoare ;



2) cu formarea unui derivat al acidului ε - aminocapronic (7), cu formula următoare:

$$HOOC - (CH_2)_5 - NH - CS - NHR \qquad (7)$$

Absenţa apei sau a altor agenţi nucleofilici din mediul de reacţie sugerează posibilitatea obţinerii unor derivaţi ai caprolactamei de tipul (6). Plecînd de la aceste considerente, pentru obţinerea derivaţilor de tipul (6) se va lucra numai în mediu anhidru.

Partea experimentală

Pentru prepararea lactamelor n-substituite de tip (6) s-procedat la reacţia ε- caprolactamei cu izocianat de (orto, meta, para) tolil, în mediu complet anhidru, după cum urmează:

1. N - tioanilidocaprolactamă (6, $R = -C_6H_5$)

Se dizolvă 2g ε-caprolactamă în 50 ml dimetil formamidă, peste care se adaugă 0,4 g sodiu metalic. Se observă degajări uşoare de H cu formarea sării de sodiu a ε-caprolactamei, care este insolubilă în dimetilformamidă. După ce a reacţionat cu tot sodiul metalic, produsul se introduce într-un balon de 250 ml şi se adaugă 2,4 g izotiocianat de fenil. Sarea de sodiu a caprolactamei se solubilizează şi soluţia devine limpede. Se încălzeşte timp de 2 h pe baia de apă sub refluxare. Soluţia se închide la culoare (galben). Dacă se încălzeşte mai mult amestecul de reacţie se colorează pînă la roşu închis. După 2 h, soluţia se răceşte şi se diluează cu eter pînă se separă compusul respectiv. La început compusul se prezintă ca un ulei vîscos, care după 5 zile de stat la temperatura camerei, cristalizează sub formă de ace de culoare albă. Cristalele se separă (filtrare), se spală cu eter etilic şi apoi se usucă ; au p.t. 127°C.Compusul este solubil în benzen, toluen, acetonitril, alcool etilic, cloroform şi insolubil în eter de petrol, ciclohexan, apă.

Rezultatele analizei elementare pentru compusul ($6R = C_6H_5$)

	C, %	N, %	H, %
Calculat	62,9	11,29	6,45
Găsit	63,21	11,72	6,80
	62,85	11,84	6,75

Frecvenţa benzilor observate în spectrul IR (cm^{-1}) este: 3300 - 3200 (υNH), 2900 - 2800 (υCH), 1675 (υC=O), 1500 (υCH = CH aromatic), 1450, 1370, 1340, 1320, 1270, 1240, 1200, 1145, 1130, 1090, 1030, 980, 980, 940, 900, 870, 845, 820, 755.

Analizele confirmă structura N-tioanilidocaprolactamei (6 $R = -C_6H_5$).

2 .o- Metil - tioanilidocaprolactamă

[6, $R = C_6H_4 - CH_3(O)$]

Intr-un balon de 250 ml se introduc 2g caprolactamă şi 50 cm^3 dimetilformamidă, peste care se adaugă 0,4 g sodiu metalic. După ce s-a format sarea de sodiu a ε-caprolactamei, se adaugă 2,64 g de izotiocianat de ortotolil, soluţia devenind limpede. Se refluxează timp de

2 h pe baie de apă, după care se răcește și se diluează cu normal-hexan, pînă se separă un ulei de culoare galbenă, care după 5 zile se cristalizează sub formă de ace. După recristalizare din ciclohexan, compusul are p.t.130-131°C. Este solubil în eter etilic, benzen , alcool, acetonitril, insolubil în apă, *n*-hexan, eter de petrol, greu solubil în ciclohexan.

Rezultatele analizei elementare pentru compusul

[6, $R = C_6H_4 - CH_3$ (O)] :

	C%	N%	H%
Calculat	64,12	10,69	6,87
Găsit	64,25	11,11	7,09
	63,89	11,23	7,25

Frecvența benzilor observate în spectru IR(cm^{-1}) este: 3300 - 3200 (υNH), 3020, 2800(υCH), 1660 (υC=O), 1525 (υC=C aromatic), 1480, 1440, 1360, 1320, 1260, 1195, 1120, 1070, 975, 890, 860, 840, 815, 750. Se confirmă astfel, structura *o*-metil-tioanilidocaprolactamei.

3. m - Metil - tioanilidocaprolactamă

[6, $R = C_6H_4 - CH_3$ (m)]

Intr-un balon de 250 ml se introduc 2 g ε-caprolactamă și 50 ml benzen anhidru, peste care se adaugă 0,4 g sodiu metalic. Se încălzește pînă la 30°C pentru grăbirea formării sării de sodiu a ε - caprolactamei. După ce tot sodiul metalic a reacționat, se adaugă 2,64 g izotiocianat de m-tolil și se refluxează timp de 2 h pe baie de apă, după care soluția se răcește, se filtrează și se distilează benzenul. Uleiul rămas se extrage cu eter etilic anhidru. După evaporarea eterului rămîne un ulei, care după 6 zile cristalizează.

După recristalizare, din ciclohexan se obține un compus cu *p.t.* 135 - 136°C. Acesta este solubil în cloroform, tetrahidrofuran, alcool etilic, acetonitril; este insolubil în apă, n-hexan, eter de petrol și greu solubil în ciclohexan.

Rezultatele analizei elementare pentru compusul

[6, $R = C_6H_4 - CH_3(m)$] :

	C, %	N, %	H, %
Calculat	64,12	10,89	6,87
Găsit	63,92	11,02	7,33
	64,28	11,25	7,09

Frecvența benzilor observate în spectru IR(cm^{-1}) este: 3300-3200 (υNH), 3000-2850 (υCH), 1655 (υC=O), 1540 (υC=C aromatic), 1480, 1440, 1350, 1323, 1300, 1260, 1190, 1120, 1080, 975, 860, 840, 815, 715.

Experimental, în reacția dintre caprolactamă și izotiocianații aromatici, în prezența urmelor de apă, se obțin și derivații N-substituiți ai acidului ε-aminocapronic(7).

Concluzii

1. Aplicînd metoda de calcul EHT s-au calculat sarcinile atomice totale și coeficienții orbitalelor atomice din orbitalele moleculare de frontieră ale atomilor de N, C și O ai grupării amidice.
2. După valorile sarcinilor atomice totale și cele ale coeficienților orbitalelor atomice caprolactama, ca agent nucleofilic de reacție, reacționează prin intermediul atomului de azot al grupării amidice.
3. Ținînd seama de diferențele de energie dintre orbitalele de frontieră ale reactanților, sînt favorizate energetic interacțiile dintre caprolactamă (prin intermediul atomului de azot) și izotiocianaților (prin intermediul atomului de carbon).
4. Corespunzător interacției celei mai favorizate s-ar forma intermediarul (4), care, în funcție de condițiile experimentale, poate conduce la lactame N - substituite de tipul (6), sau la un derivat N - substituit, tioamidic, al acidului ε aminocapronic.
5. Structurile compușilor sintetizați de tipul (6) au fost stabilite pe bază de analize elementare și spectre I.R.

Bibliografie

1. KAHRADNIC, R., Coll. Czech. Chem.Commun. 27, 1962, p.23
2. PULVERMACHER, G., Chem. Ber. 27, 1894, p.613
3. DROBNICE, A., Coll. Czech. Chem. Commun. 30, 1965, p.1221
4. WORROLL, D.E., J. Am., Chem., 50. 1928, p.1456
5. BUDEANU, H.C. și CIUGUREANU, C., An. St. Univ. Iași, SICXV .1, 1969
6. PETERSON, S., Liebig Anallen der Chemie 1949, p205 și 562
7. KLOPMAN, G., J. Am. Chem. Soc. , 1968, p.90 și 223

Intrat în redacție : 17 V 1984

IOAN RĂDOI

Electrozi cu mişcări alternative în cinetica electrochimică

I. Efectul vibrat competitiv cu electrozii disc rotativ şi disc-inel -rotativ

C.Z : 545.372 : 541.138

Starting from the necessity to control the transport of substances to and from the electrodes in electrochemical kinetics from certain approximations that must be done by using a rotary disc-ring electrode and some vibrated, rotary electrode types, previously produced by the author, a new type of vibrated electrode was developed.

The new type presents the most important advantage, that is having perfectly constant hydrodynamic conditions all over its surface, This quality renders a higher accuracy by using this electrode type, the relative motion versus the electrolyte being more easily controlled

Determinările de cinetică a proceselor de electrod au necesitat în primul rînd stăpînirea din punct de vedere matematic a proceselor de transport al substanţei electroactive, la suprafaţa electrodului.

Un exemplu în acest sens a fost electrodul picător de mercur propus şi folosit de către Heyrovsky încă în 1922 în polarografie. Procesul de difuziune a substanţei electroactive devine acum stăpînit, reproductibil şi determinabil. Ca urmare, cîţiva ani mai tîrziu , Ilkovič (1934) deduce relaţia de legătură între curentul limită de difuziune şi parametrii de lucru la electrodul picător.

Un excepţional progres în domeniu s-a realizat prin introducerea electrodului disc rotativ (E.D.R.) şi apoi a electrodului disc inel rotativ (E.D.I.R.). Aceşti electrozi devin instrumente foarte utile în cinetica electrochimică, mai ales după apariţia excepţionalelor studii hidrodinamice ale lui Levici.[1,2,3].

In principiu, la suprafaţa E.D.R., electrolitul este animat de o mişcare tangenţial-radială, provocînd astfel mişcarea electrolitului pe verticală, în sus, spre centrul E.D.R şi ejectarea puternică spre partea exterioară a electrodului paralel cu suprafaţa lui.

In fapt se realizează o mişcare relativă electrod - electrolit, cu parametri controlabili.

In figura 1 se schematizează situaţia şi se notează cu *bb'* proiecţia planului ipotetic, paralel cu suprafaţa electrodului, pînă la care are loc mişcarea radială a electrolitului şi în care, în mod grosier, se poate considera constantă concentraţia speciei electroactive şi egală cu cea

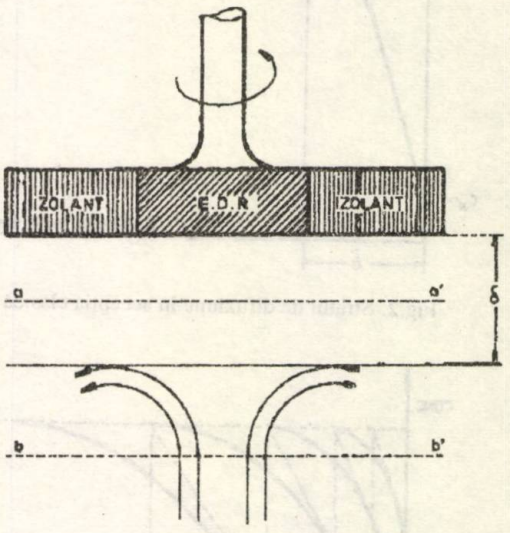


Fig.1 Schema "straturilor" constituite la suprafaţa E.D.R în mişcare

din interiorul soluţiei. Detaliind, la suprafaţa imediată a electrodului, datorită viscozităţii electrolitului, un strat de lichid este antrenat de electrod, strat ce se dispune pe o grosime pînă la un plan, a cărui proiecţie este notată în figură cu *aa'*. Grosimea acestui strat se consideră a fi cu două ordine de mărime mai mică decît a celui în care se face simţit efectul mişcării relative electrod - electrolit şi se consideră a fi ceea ce în mod curent numim "strat de difuziune ".

Delimitarea grosimii stratului de difuziune este însă foarte dificilă, deoarece trecerea de la stratul " deranjat "

Dr.ing.IOAN RĂDOI, Universitatea Tehnică-Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială

prin mişcarea relativă electrod - electrolit, este continuă, aşa cum se vede în figura 2 (linia plină).

In literatură se admite o variaţie lineară a concentraţiei pe o porţiune mică, cu distanţa, pornind de la electrod spre interiorul soluţiei. La sugestia lui Nernst, s-a extrapolat această porţiune lineară, pînă la intersecţia cu dreapta, ce indică concentraţia din interiorul soluţiei. Proiecţia punctului de intersecţie pe axa *x* dă grosimea stratului de difuziune δ. In acest mod, conceptul de grosime a stratului de difuziune devine o simplificare. Partea de variaţie lineară nu este precis delimitată nici chiar atunci cînd convecţia, naturală sau forţată, produce un profil staţionar al variaţiei concentraţiei cu distanţa de la electrod.

Dacă se face referinţă la un caz, în care difuziunea nu este perturbată prin convecţie, se poate arăta că grosimea stratului de difuziune δ variază în timp cu rădăcina pătrată a acestui parametru, (fig.3).

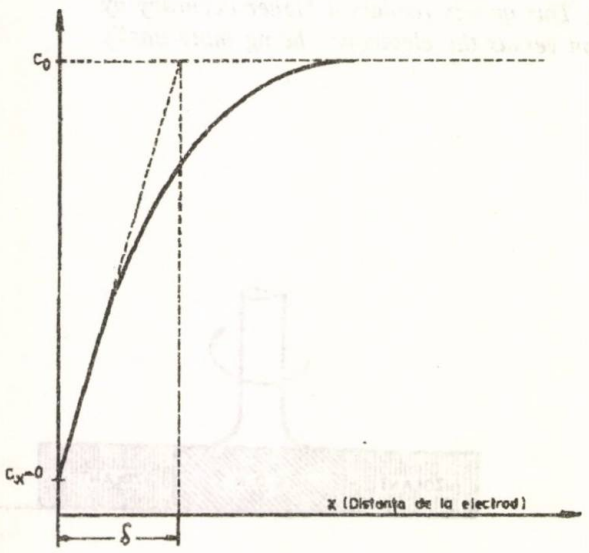


Fig.2. Stratul de difuziune în accepţia clasică

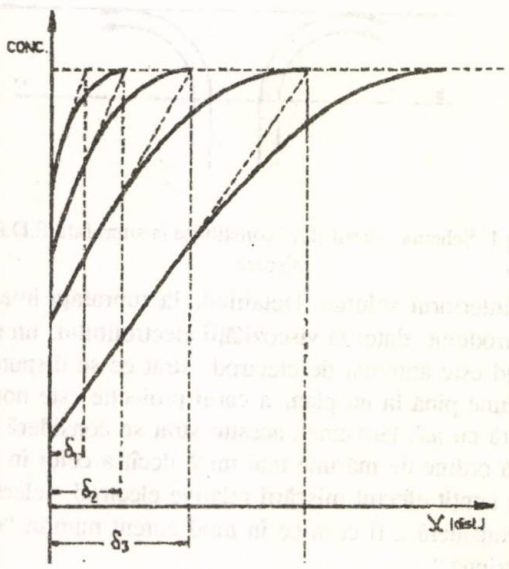


Fig. 3 Modificarea grosimii stratului de difuziune în timp

In cazul în care profilul de concentraţie nu este stabilizat prin convecţie forţată, pentru situaţia unei difuziuni semi infinite lineare, grosimea efectivă a stratului de difuziune variază cu timpul după relaţia (1) :

$$\delta = \sqrt{\pi D t} \qquad (1)$$

unde cu D s-a notat coeficientul de difuziune a speciei electroactive [4].

In cazul unei convecţii forţate (difuziune convectivă), de exemplu mişcarea relativă electrod - electrolit în general, cînd transportul convectiv la şi de la suprafaţa electrodului este mult accentuată faţă de convecţia naturală, grosimea stratului de difuziune δ scade mult. Este de presupus că distanţa, pe care se face linear variaţia concentraţiei speciei electroactive, se confundă tot mai mult cu δ, pe măsura intensificării convecţiei.

Calculul grosimii stratului de difuziune pentru E.D.R. în funcţie de parametri de mişcare dă :

$$\delta = 1{,}61\, D^{1/3}\, \upsilon^{1/6} \omega^{-1/2} \text{cm} \qquad (2)$$

unde:

D = coeficientul de difuziune a speciei electroactive, cm^2s^{-1}

υ = viscozitatea cinematică a soluţiei, cm^2s^{-1}

$\omega = 2\pi N$, viteza unghiulară a electrodului în radiani s^{-1}

Pentru evitarea aşa numitului "efect de margine" E.D.R. este înconjurat de un material izolant (fig. 1) şi care, pentru ca relaţia anterioară să fie valabilă, trebuie să aibă diametrul mult mai mare decît diametrul electrodului.

Curentul limită de difuziune pentru E.D.R se poate obţine pornind de la relaţia cunoscută : (unde C_0 =mol/cm^3 este concentraţia speciei electroactive în masa soluţiei , iar, cu, S_e este suprafaţa electrodului cm^2)

Inlocuind valoarea lui δ rezultă curentul limită de

$$I_{\text{lim}} = ZFS_e \frac{D}{\delta} C_0 \qquad (3)$$

difuziune pentru E.D.R.

Completarea de către aceiaşi autori a E.D.R. cu un inel

$$I_{\text{lim E.D.R}} = 0{,}62\, ZFS_e C_0 D^{2/3} \upsilon^{-1/6} \omega^{1/2}, \text{ amp.} \qquad (4)$$

cu diametrul mai mare decît acesta (dar mai mic decît materialul izolant) a dat electrodul disc-inel rotativ E.D.I.R. (fig. 4).

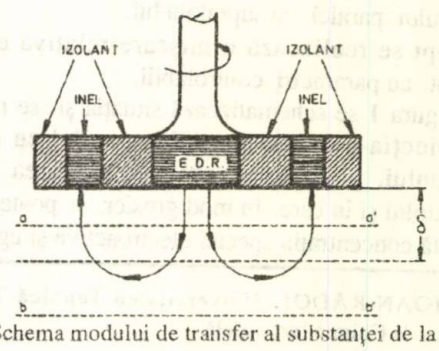


Fig. 4. Schema modului de transfer al substanţei de la E.D.R.la inel

Detaliind puţin lucrurile, după un raţionament simplu, se înţelege că, dacă pe disc are loc reacţia $A + Ze \rightarrow B$, atunci specia B trebuie să traverseze pe verticală stratul de difuziune (este difuziune lineară 1), prin difuziune, apoi ajungînd în stratul " deranjant" este propulsat spre exterior, iar apoi prin difuziune pe verticală ajunge la inel, unde poate avea loc reacţia inversă $B \rightarrow A + Ze$, dacă inelul este polarizat corespunzător.

In felul acesta electrodul inel serveşte ca electrod indicator pentru reacţia de pe disc, sau prin calculul timpului necesar ajungerii speciei B de pe disc pe inel şi corelarea parametrilor de mişcare a E.D.I.R, se poate calcula durata existenţei unor specii intermediare nestabile.

Datorită excelentei aparaturi matematice cu care este dotată teoria lucrului cu E.D.R şi E.D.I.R, este destul de greu de dovedit unele aproximări şi generalizări uneori chiar forţate.

Prima şi cea mai importantă problemă, ce merită a fi luată în considerare, este a neuniformităţii condiţiilor hidrodinamice pe toată suprafaţa electrodului. Viteza relativă electrod-electrolit este diferită pe suprafaţa electrodului şi creşte pe măsură ce ne îndepărtăm de centrul electrodului rotativ. Din acest motiv, pentru atingerea unei dependenţe lineare între curentul de difuziune şi parametrii de mişcare, este necesară depăşirea unor anumite viteze relative. Tot din acest motiv apar şi diferiţi coeficienţi numerici în relaţii date de diverşi autori (se lucrează cu peste 10 000 rot/min).

Dacă parametrii de mişcare sînt diferiţi pe suprafaţa electrodului, atunci şi polarizarea va fi diferită şi, în mod logic, trebuie să se admită grosimi diferite ale lui δ. Grosimea stratului de difuziune, ce se obţine din relaţii, cum ar fi relaţia (2), trebuie să fie un fel de medie ponderată a grosimii lui δ pe diverse porţiuni ale suprafeţei electrodului.

Folosirea mişcării relative electrod-electrolit în electrochimie a avut şi alte importante aplicaţii, mai ales mişcarea alternativă (vibrarea) electrodului, dar toate bazîndu-se pe nişte efecte globale, însumate, fără a se încerca realizarea unor parametri constanţi pe toată suprafaţa electrodului.

In 1948 Harris şi Lindsey au introdus în polarografie microelectrodul vibrat din platină [5].

Incepînd cu 1955 Gh.Facsko a folosit pentru prima dată un electrod vibrat în electrogravimetrie şi ulterior şi în alte procese de depunere a metalelor [6, 13], dar toate folosind efecte globale din punct de vedere al condiţiilor hidrodinamice pe suprafaţa electrodului.

Pentru studii cinetice, în încercarea de a avea un electrod cu condiţii hidrodinamice constante pe suprafaţă, s-a folosit un electrod cilindric, vibrat perpendicular pe axa lui, începînd cu anul 1966 [14, 15], iar mai apoi fie vibrat, fie rotit cu mişcare perpendiculară pe axa cilindrului [16-19].

Relaţiile obţinute, sau care se mai pot obţine, între curentul limită şi diverşi parametri de mişcare, sînt însă la fel cu cele obţinute pentru electrodul disc-rotativ, întotdeauna relaţii medii, deoarece, aşa, cum s-a arătat mai tîrziu, repartiţia curentului limită pe suprafaţa electrodului cilindric în mişcare relativă faţă de electrolit,

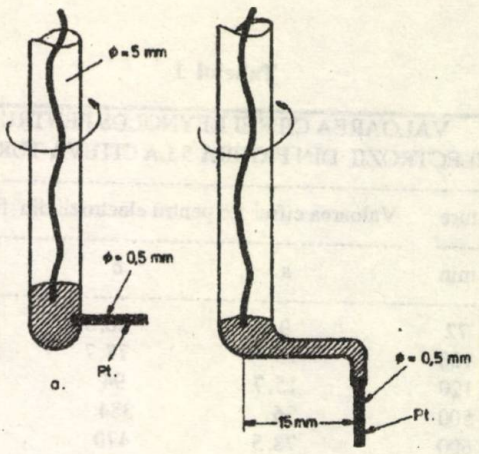


Fig.5. Microelectrozi rotativi : *a* - clasic ; *b* - propus

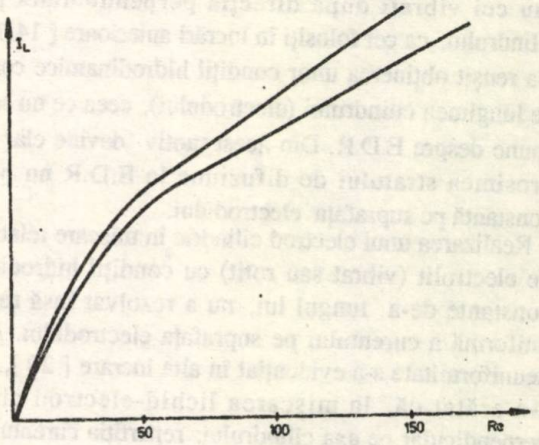


Fig.6. Aspectul curbei $I_{lim} = f(Re)$ la un electrod rotativ ca cel din figura 5*b*

după o direcţie perpendiculară pe axa cilindrului, este foarte neuniformă [20].

In plus, s-a conturat încă din primele lucrări, că la o anumită viteză relativă electrod-electrolit, sau mai precis, peste o anumită valoare a cifrei Reynolds, găsită a fi 50+60, relaţia curentului limită-parametri de mişcare, devine lineară [14-17]. In cazul unui electrod cilindric rotativ, care înaintează după o direcţie perpendiculară pe axa cilindrului, (fig.5*b*), relaţia între curentul limită şi *Re*, devine clar lineară la $Re > 50 \div 60$ după cum se observă în figura 6. Rezultatul imediat a fost clarificarea motivului pentru care un microelectrod ca cel din figura 5*a* trebuie rotit cu peste 500 ture/min, funcţie de diametrul firului şi de diametrul suportului, pentru a avea o dependenţă lineară între curentul limită şi concentraţia substanţei electroactive, în aplicaţiile analitice.

Acelaşi efect se obţine doar la peste 70+80 ture/min cu un electrod ca cel din figura 5*b* , în funcţie de diametrul electrodului şi raza cercului pe care se mişcă.

Electrodul rotativ din figura 5*a*, care se utilizează curent în analitică, funcţie de diametrul suportului şi de diametrul firului din platină, trebuie rotit cu turaţii aşa de mari pentru ca partea de lîngă suport să ajungă la $Re > 50 \div 60$. Pentru dimensiunile date în figura 5 *a* şi *b*, cîteva valori ale lui *Re* în soluţii diluate ($\upsilon \cong 10^{-6} m^2 s^{-1}$) la cîte 3 valori ale turaţiei sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALOAREA CIFREI REYNOLDS PENTRU ELECTROZII DIN FIGURA 5 LA CITEVA TURAŢII

ture	Valoarea cifrei *Re* pentru electrozii din figura 5	
min	*a*	*b*
72	9,5	56,5
100	13	78,7
120	15,7	94
500	56	384
600	78,5	470
700	91	524

Ca urmare, cu asemenea electrozi, ca cei din figura 5*b*, sau cei vibraţi după direcţia perpendiculară pe axa cilindrului, ca cei folosiţi în lucrări anterioare [14, 15 etc] s-a reuşit obţinerea unor condiţii hidrodinamice constante pe lungimea cilindrului (electrodului), ceea ce nu se poate spune despre E.D.R. Din acest motiv devine clar că nici grosimea stratului de difuziune la E.D.R nu poate fi constantă pe suprafaţa electrodului.

Realizarea unui electrod cilindric în mişcare relativă faţă de electrolit (vibrat sau rotit) cu condiţii hidrodinamice constante de-a lungul lui, nu a rezolvat însă repartiţia uniformă a curentului pe suprafaţa electrodului. Această neuniformitate s-a evidenţiat în altă lucrare [20], în care s-a arătat că, la mişcarea lichid-electrod cilindric perpendicular pe axa cilindrului, repartiţia curentului de-a lungul cercului cilindrului la cîteva valori *Re* este ca în figura 7.

In această situaţie, electrodul propus în continuare, tinde să fie un electrod cu calităţile E.D.I.R, dar care să posede şi condiţii hidrodinamice constante pe toată suprafaţa şi deci să ducă şi la uşurarea calculelor cinetice.

In principiu, electrodul constă dintr-un număr de plăcuţe dreptunghiulare din platină (3 în figura 8) înglobate împreună cu conductorii în material electroizolant. După şlefuirea suprafeţei materialului electroizolant împreună cu platina, o faţă a plăcuţelor poate fi folosită ca electrod.

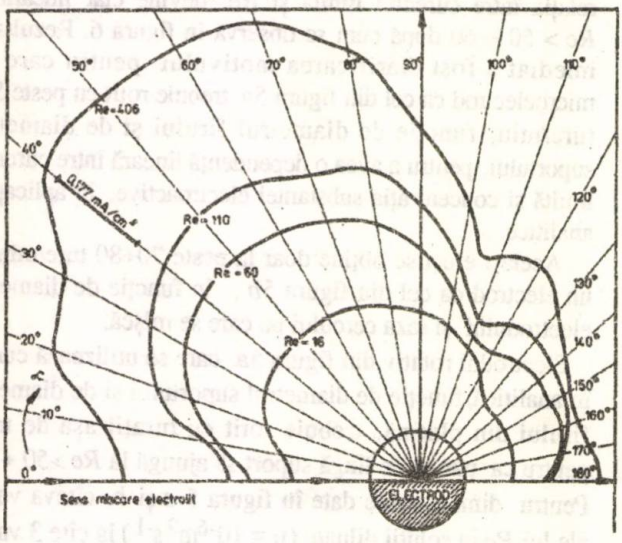


Fig. 7. Variaţia curentului limită de-a lungul cercului unui electrod cilindric în mişcare relativă faţă de electrolit , după direcţie , perpendiculară pe axa cilindrului la oxidarea ferocianurii de potasiu (10^{-3} M în 10^{-1} M, KCl).

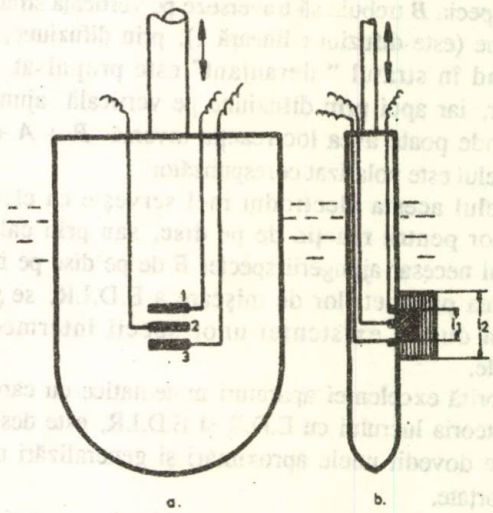


Fig.8 Electrod cu condiţii hidrodinamice constante pe toată suprafaţa.

Vibrînd electrodul cu amplitudine egală cu distanţa între plăcuţe, de exemplu, zona în care se generează substanţă conform unei reacţii $A - Ze \rightarrow B$ va avea o lăţime l_1 în figura 8*b*, dacă electrodul generator este 2. Zona în care electrozii *1* şi *3* se mişcă şi ar putea sesiza produsul printr-o reacţie $B \rightarrow A + Ze$ este atunci de lăţime l_2 (fig. 8*b*, secţiune).

Variind lăţimea electrozilor şi amplitudinea de vibrare, prin corelarea lor, se poate prestabili timpul după care electrodul (sau electrozii) sesizor, cu rolul inelului (la E.D.I.R) să ajungă în zona în care se găseşte substanţa generată pe electrodul generator (cu rol de disc).

Pentru verificarea posibilităţilor de lucru, un asemenea electrod a avut dimensiunea materialului izolant 56 x 90 mm, iar a electrozilor din platină (partea activă) 0,42 x 7,4 mm. Distanţa între electrozi a fost de 1 mm.

Folosind electrodul interior (*2* în fig. 8*a*) drept electrod generator în reacţia $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e$, la polarizare între 0,05 + 0,6 V (E.S.C), iar electrozii externi *1* şi *3* pentru sesizarea produsului $Fe(CN)_6^{3-}$ au fost menţinuţi la potenţial constant 0,00 V (E.S.C) s-au obţinut rezultate ca cele din figurile 9 şi 10.

Variind potenţialul, la care este menţinut electrodul sesizor, amplitudinea şi frecvenţa de vibrare a electrodului şi corelînd cu construcţia electrodului, se poate recepţiona o cantitate mai mare sau mai mică din produsul generat pe electrodul generator.

In figura 10 trebuie remarcate cel puţin două aspecte. In primul rînd trebuie remarcată variaţia lineară a curentului limită funcţie de nişte parametri ai mişcării relative, (aici produsul amplitudine x frecvenţă), peste o anumită valoare, ca şi în cazul funcţiei $I_L = f(Re)$ remarcat în alte lucrări. In al doilea rînd se observă că receptarea produsului pe electrodul sesizor este clar în funcţie de amplitudinea de vibrare corelată cu parametri constructivi ai electrodului. Curent sesizabil la electrodul sesizor se observă abia la atingerea unei amplitudini sensibil egală cu distanţa între electrozi. La 40 sau 35 Hz şi amplitudine în jur de 1 mm cînd încă l_2 (fig. 8*b*) nu acoperă complet

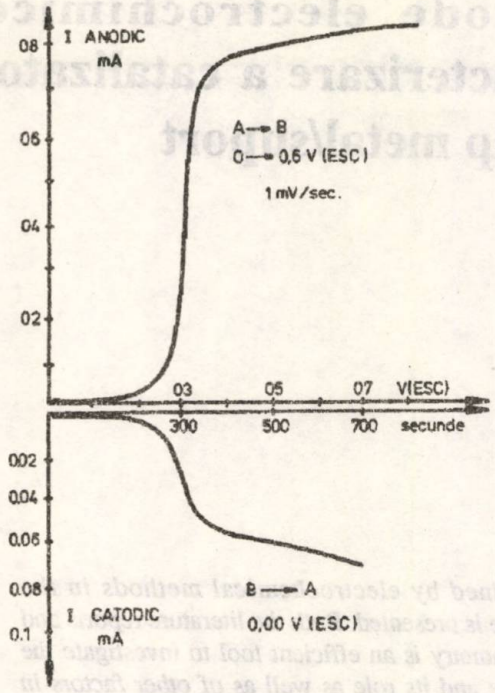


Fig.9 Variaţia curentului anodic la oxidarea ferocianurii de potasiu (2x 10^{-2}M în 1 M KCl) pe electrod vibrat (fig.8) la polarizare 0→0,6V (E.S.C.) şi în timp a curentului de reducere a ferocianurii generate pe electrod la potenţial constant 0,00 V (E.S.C.) . Suprafaţa anodului (generator în figura 8) = 3,1x10^{-2} cm^2 şi a electrozilor sesizori (exteriori în figura 8) = 2x3, 1.$10^{-2}$$cm^2$.
Distanţa între electrozi = 1 mm.

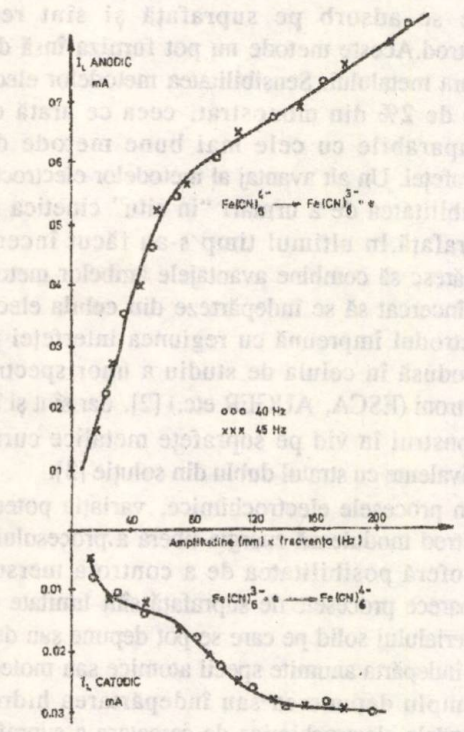


Fig. 10. Variaţia curentului anodic la oxidarea ferocianurii şi a curentului recepţionat (condiţiile din fig.9)în funcţie de produsul amplitudine x frecvenţă

I_1 curentul pe electrodul sesizor este bine decelabil, dar creşte mult, abia cînd datorită amplitudinii de vibrare (a/2>*l*) electrozii sesizori (*1* şi *3* în fig. 8*a*) acoperă complet spaţiul măturat de electrodul generator (*2* în fig. 8*a*).

In concluzie, electrodul propus (fig. 8) are avantaje chiar faţă de E.D.I.R prin următoarele calităţi :

1. Condiţiile hidrodinamice perfect egale pe toată suprafaţa.

2. Posibilităţi nelimitate de corelare a parametrilor constructivi ai electrodului cu cei de mişcare relativă (amplitudine şi frecvenţă).

3. Modificarea după dorinţă a timpului după care electrodul sesizor ajunge în contact cu produsul generat, astfel încît se pot sesiza produşi cu durată de existenţă foarte scurtă.

Bibliografie

1. FRUMKIN, A.N. şi NEKRASOV, L.N., Doklad. Acad. Nauk, SSSR, **126**, nr.1, 1959, p.118
2. IVANOV, Yu.B. şi LEVICI, V.G., Doklad. Acad.NAUK, SSSR, **126**, nr.5, 1959, p.1029
3. LEVICI, V.G., Physicochemical Hydrodinamycs, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962
4. BOCKRIS, J.O'M şi REDDY, A.K.N., Modern Electrochemistry, Plenum Press New-York, Ed.II, 1971
5. HARRIS, E.D. şi LINDSEY, J., Nature, **162**, 1948, p.413
6. FACSKO, G., Studii şi Cercet. Şt.Baza Acad.RSR, Timişoara, **II** , nr.1-4, 1955, p.143
7. FACSKO, G., Ibid. 3, **IV**, nr.1-2, 1957, p.91
8. FACSKO, G. şi RĂDOI, I., Ibid.3, 4, **IV**, nr.3-4, 1957, p.107
9. FACSKO, G., Al XV Congres I.U.P.A.C, III-21, Lisabona, 1957
10. FACSKO, G. şi RĂDOI, I., Bul.Şt. şi Tehnic, I.P.Timişoara, **V**, nr.19, fasc.1-2, 1960, p.391
11. RĂDOI, I., FACSKO, G. şi JULEAN, I., Studia Universitas Babeş-Bolyai, Cluj, Series Chemia Fasc.1, 1963, p.443
12. RĂDOI, I., JULEAN, I. şi FACSKO, G., Ibid.8, p.451
13. FACSKO, G. şi RĂDOI, I., Bul.Şt. şi Tehnic, I.P.Timişoara, **10**, nr.24, fasc.1, 1965, p.43
14. RĂDOI, I., Rev.Roum.Chim., **11**, nr.8, 1966, p.909
15. RĂDOI, I., Rev.Roum.Chim., **11**, nr.8, p.919
16. RĂDOI, I., Bul.Şt. şi Tehnic, seria chimie, **15**, nr.29, 1970, fasc.1, p.85
17. RĂDOI, I., Rev.Roum.Chim., **16**, nr.1, 1971, p.3
18. RĂDOI, I., Bul.Şt. şi tehnic, I.P.Timişoara **16**, nr.30, 1971, fasc.2, p.193
19. RĂDOI, I., Bul. Şt. şi tehnic, I.P.Timişoara, **17**, nr.31, 1972, fasc.2, p.83
20. RĂDOI, I., Rev.Roum.Chim., **17**, nr.8, 1972, p.1367

Intrat în redacţie : 20 VII 1990

MIHAI VASS
VALENTINA LĂZĂRESCU

Metode electrochimice de caracterizare a catalizatorilor de tip metal/suport

C.Z. : 541.128 : 66.097.5

A succint survey of the main results obtained by electrochemical methods in the investigations on the catalyst / solution interface is presented. Both the literature reports and our proper results pointed out that cyclic voltametry is an efficient tool to investigate the adsorption phenomena on the catalysts surface and its role as well as of other factors in determining the catalytic performances. The relevance of these determinations for catalytic processes is also discussed.

Aplicarea metodelor electrochimice în cercetarea proceselor, care alcătuiesc fenomenul catalitic, nu este de dată recentă.

Studiul adsorbţiei şi desorbţiei hidrogenului (sau a altor specii din soluţie) pe electrod este una din problemele fundamentale ale electrochimiei, iar legile acestui domeniu au arătat similarităţile, care există între interfaţa solid - electrolit şi interfaţa solid - gaz.

Totuşi, deşi s-au obţinut succese deosebite în domeniul electrochimiei, al electrolizei, al coroziunii, al conversiei fotoelectrochimice şi, deşi există numeroase lucrări de review, aşa cum observa Sass [1], între cercetătorii din domeniul catalizei şi ştiinţei suprafeţei există încă reţineri asupra paralelismului între interfaţa solid - lichid şi solid - gaz şi de aceea nu sînt încă răspîndite metodele electrochimiei în studiul catalizei eterogene.

Scopul acestei lucrări este de a contribui la apropierea acestor domenii, de a trezi interesul celor ce lucrează în cataliză în abordarea, cu ajutorul metodelor electrochimice, a problemelor legate de cataliză şi catalizatori.

In acest scop se vor analiza pe scurt rezultatele cunoscute din literatura de specialitate, îndeosebi pe metalele platinice şi apoi se vor completa cu unele rezultate obţinute în studiul unor sisteme mai puţin cercetate.

In cercetarea interfeţei, ştiinţa suprafeţei studiază structura şi proprietăţile electronice ale corpului solid la nivel atomic, structura şi proprietăţile straturilor absorbite cît şi influenţa acestor specii adsorbite asupra proprietăţilor electronice ale suprafeţelor metalice.

Metodele electrochimice furnizează date asupra speciilor care se adsorb pe suprafaţă şi sînt reactive pe electrod.Aceste metode nu pot furniza însă date directe asupra metalului. Sensibilitatea metodelor electrochimice este de 2% din monostrat, ceea ce arată că ele sînt comparabile cu cele mai bune metode din ştiinţa suprafeţei. Un alt avantaj al metodelor electrochimice este posibilitatea de a urmări "in situ" cinetica reacţiei de suprafaţă.In ultimul timp s-au făcut încercări, care urmăresc să combine avantajele ambelor metode. Astfel, s-a încercat să se îndepărteze din celula electrochimică electrodul împreună cu regiunea interfeţei pentru a fi introdusă în celula de studiu a unor spectrometre de electroni (ESCA, AUGER etc.) [2], dar sînt şi încercări de a construi în vid pe suprafeţe metalice curate straturi echivalente cu stratul dublu din soluţie [3].

In procesele electrochimice, variaţia potenţialului de electrod modulează energia liberă a procesului şi în acest fel oferă posibilitatea de a controla mersul reacţiei. Deoarece procesele de suprafaţă sînt limitate de calitatea materialului solid pe care se pot depune sau de pe care se pot îndepărta anumite specii atomice sau moleculare, (de exemplu depunerea sau îndepărtarea hidrogenului), metodele electrochimice de cercetare a suprafeţei trebuie să folosească procese tranziente, în care se înregistrează curentul i ca rezultat al variaţiei potenţialului V sau invers.

Din multitudinea de metode de tranzient se va examina metoda voltametriei ciclice, care s-a dovedit foarte utilă în urmărirea proceselor de suprafaţă.

Dr. chim. MIHAI VASS şi dr. chim. VALENTINA LĂZĂRESCU, Academia Română ,Institutul de Chimie Fizică.

Se presupune un proces de electrod de următorul tip:

$$A^- + M \text{ -----> } MA_{ads} + e^- \qquad (1)$$

Curenţii, care participă în procesul de suprafaţă şi care determină, deci, viteza de reacţie, sînt exprimaţi de ecuaţiile următoare:

$$\vec{i} = zFK_1 (1-\theta_{A^-})\ C_{A^-} \exp(\beta VF/RT) \qquad (2)$$

şi

$$\overleftarrow{i} = zFk_{-1}\ \theta_{A^-} \exp[(1-\beta)\ VF/RT] \qquad (3)$$

unde V este diferenţa de potenţial între metal şi soluţie, β este un factor de simetrie pentru procesul de transfer al sarcinii, θ este gradul de acoperire al suprafeţei.

Curentul de depunere $\vec{i}$ sau de îndepărtare $\overleftarrow{i}$ a unei specii depinde de potenţialul V aplicat în baleiaj cu viteza $S = dv/dt$. Curentul dependent de timp este notat cu i_t

Acoperirea suprafeţei θ_{A^-} în orice moment al variaţiei potenţialului este exprimată de integrala:

$$\theta A^- = \int i_t\ dV / Q\,.\,S \qquad \text{pentru adsorbţie} \qquad (4)$$

şi

$$\theta_{A^-} = \theta o - \int i_t\, dV / Q\,.\,S \qquad \text{pentrude sorbţie} \qquad (5)$$

De aici rezultă că acoperirea se poate evalua dacă se integrează curba i - V_t, care se obţine prin aplicarea potenţialului pe electrod unde $V_t = Vo \pm s.t.$

Expresia curentului va avea deci următoarea formă :

$$i_t = \frac{dQ}{dt} = ZFK_A(1-\int i_t\, dt/Q)C_{A^-} \exp[\beta F(v_o + st)/RT] \qquad (6)$$

care poate fi folosită pentru calculul numeric al profilului i - V, cînd θ_A variază de la O—>1 sau invers.

Un mare număr de studii de acest fel au fost consacrate metalelor platinice , datorită faptului că lucrările de pionierat în domeniu s-au efectuat pe Pt, dar şi ca urmare a interesului prezentat de aceste metale pentru procesele catalitice.

In figura 1 este prezentată o voltamogramă tipică a

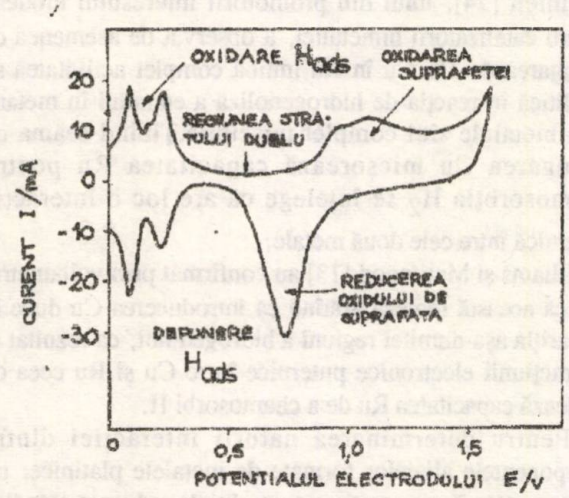


Fig. 1. Voltamogramă ciclică tipică pentru electrodul de Pt în soluţii acide

comportării Pt compacte în soluţii acide.

Intre procesele de degajare a H_2 şi O_2 se pot deosebi trei domenii: a) oxidarea, respectiv reducerea hidrogenului absorbit; b) domeniul stratului dublu electric; c) domeniul oxidării respectiv reducerii platinei. In intervalul 0 - 0,4 volţi se află regiunea hidrogenului, în care are loc adsorbţia în baleiajul catodic şi corespunzător, desorbţia sa în baleiajul anodic. In mod obişnuit se disting 3 maxime, care au echivalent în baleiajul catodic şi care au fost atribuite astfel: primul - adsorbţiei slabe, respectiv moleculare a hidrogenului; al treilea - adsorbţiei puternice, respectiv a hidrogenului atomic. In ceea ce priveşte micul vîrf observat în baleiajul anodic, fără echivalent catodic există mai multe ipoteze: la început, Will [4] a presupus că se datorează absorbţiei H pe faţa (111) a Pt, dar mai tîrziu Conway [5] a arătat că există aceleaşi maxime şi dacă se repetă experienţa pe Pt monocristal . El a presupus că este vorba de un fenomen de neomogenitate indusă. Stonehart [6] a presupus, pe de altă parte, că acest vîrf s-ar datora interacţiei pe suprafaţă a celor două specii, iar Breiter [7] susţine că este produs de oxidare pe suprafaţă a hidrogenului, care difuzează din masa metalului. Kinoshita [8] aduce însă argumente, care arată că maximul apare ca rezultat al procesului de desorbţie a hidrogenului de pe atomii de Pt de coordinare joasă.

Voltamograma obţinută la Pt pulbere sau Pt/suport prezintă aceleaşi caracteristici cu Pt compactă, numai că curenţii, care se obţin , sînt mult mai mari.

Aceste 3 forme de hidrogen adsorbit îşi găsesc echivalentul în spectrul de termodesorbţie programată, obţinut pe negru de Pt [9], sau Pt pe Al_2O_3 [10] . Aceasta dovedeşte încă o dată similaritatea, care există între interfaţa solid - lichid şi solid - gaz.

Revenind la voltamograma Pt (fig.1), în continuarea domeniului H, între 0,4 şi 0,8 volţi suprafaţa metalului este liberă de specii adsorbite , iar la potenţiale mai pozitive apare domeniul oxigenului.

In această regiune de potenţial, în domeniul anodic începe chemosorbţia oxigenului la început reversibilă, apoi ireversibilă, la creşterea potenţialului. Conway [11] presupune că acest fenomen apare ca urmare a regrupării speciilor chemosorbite pe metal într-un strat bidimensional, de tip oxid de suprafaţă, care este mult mai stabil din punct de vedere termodinamic decît stratul adsorbit şi deci ireversibil.

La potenţiale mai pozitive se formează oxidul de Pt, care precede degajarea O_2.

Reducerea catodică a oxizilor de Pt, are loc într-un singur proces, care în cazul prezentat, se situează la 0,75 V. Poziţia acestui maxim este caracteristică fiecărui metal.

De exemplu pentru Rh se află la 0,33V, iar pentru Au se găseşte la 1,20V, ceea ce oferă o mărime importantă pentru caracterizarea suprafeţei catalizatorului .

Deşi profilul i - V al celorlalte metale platinice este asemănător cu al platinei, totuşi nu există această

separare clară a celor trei regiuni. De exemplu în voltamograma Pd apar greutăţi din cauza dizolvării H_2 în volumul Pd; în cazul Ir nu se poate separa domeniul stratului dublu din cauza suprapunerii domeniului anodic al H_2 şi O_2. Totuşi, prin alegerea cu grijă a condiţiilor experimentale metoda se poate aplica şi în aceste cazuri. Astfel Petro şi colaboratorii.[12] au demonstrat, folosind viteze mici de baleiaj, că există o structură discretă a stratului de hidrogen pe Pd. De asemenea Williams şi colaboratorii [13] au reuşit să deosebească H adsorbit de H absorbit în Ru.

In ultima vreme metoda voltametriei ciclice se aplică tot mai frecvent în studiul unor procese, care sînt legate de problemele esenţiale ale catalizei eterogene cum sînt:

A - Fenomenul adsorbţiei

B - Interacţii metal - metal (sinterizare) sau interacţii metal - suport

C - Modificarea proprietăţilor de suprafaţă la adăugarea unui alt component (interacţii între speciile metalice, aliaje, segregaţii de suprafaţă ...)

D - Efecte de promotare şi inhibare

A. Cu ajutorul voltametriei ciclice s-a demonstrat că metodele electrochimice sînt foarte utile nu numai în studiul adsorbţiei H_2 şi O_2, care se formează în mod obişnuit în timpul aplicării potenţialului în soluţii apoase, ci şi al altor gaze. Astfel Stonehart şi colaboratorii [6, 14] au dovedit aplicabilitatea metodei în studiul adsorbţiei CO pe Pt în catalizatorul de Pt / cărbune activ.
Cantitatea de CO absorbit este determinată din sarcina consumată în formarea maximului suplimentar, ce apare în baleiajul anodic. Cantitatea de CO adsorbită , calculată din metoda electrochimică , corespunde foarte bine cu cantitatea calculată din metode volumetrice.

Alte aplicaţii ale metodei voltametriei ciclice în studiul adsorbţiei au fost arătate în cazul Pt şi vor fi completate în partea a doua a lucrării.

B. Posibilitatea de a determina cu precizie suprafaţa specifică activă cu ajutorul voltametriei ciclice oferă şansa de a studia mecanismul sinterizării, care apare în timpul tratamentelor termice ale catalizatorilor, dar şi interacţia metal - suport.

Cercetînd creşterea cristalitelor de Pt cu ajutorul metodei potenţiodinamice în cazul catalizatorului de Pt depusă pe cărbune grafitizat, Bett [15] a arătat că sinterizarea decurge după mecanismul Smoluchovski, care presupune difuziunea pe suprafaţa de C a microcristalitelor de Pt.

Aplicînd metoda voltametriei ciclice în studiul catalizatorilor de Pt depusă pe grafit (obţinuţi prin diferite metode de preparare), Lowde [16] a observat importante modificări în aspectele voltamogramelor. Astfel, în cazul catalizatorului obţinut prin schimb ionic, voltamograma nu mai prezintă structura discretă cu 3 maxime, care este caracteristică pentru Pt, iar maximul de reducere a oxizilor din regiunea catodică se află deplasat spre potenţiale mai negative. Aceste modificări pot fi explicate pe baza existenţei unor interacţii puternice de tip metal - suport şi anume cînd catalizatorul este obţinut prin schimb ionic cu grupele acide ale suprafeţei, are loc, ca rezultat al reducerii, o fixare a Pt în substratul cărbunelui -grafit nu numai pe suprafaţa sa.

Rezultate similare au obţinut Petro şi colaboratorii [17] .

C. In ultima vreme s-a acordat o atenţie deosebită problemelor catalizei pe aliaje şi anume modului în care au loc modificarea activităţii catalitice, a selectivităţii sau a stabilităţii prin aliere.

Parson [18] consideră că voltamograma este o adevărată "amprentă" a suprafeţei catalizatorilor şi este utilă în studiul alierii pe suprafaţă, pentru că ea depinde de compoziţia cît şi de structura suprafeţei. Astfel, s-a urmărit determinarea rolului celei de a doua componente metalice, dacă participă sau nu direct la actul catalitic, cum se schimbă proprietăţile suprafeţei prin introducerea celui de al doilea metal, care este natura interacţiei între speciile metalice.

Astfel, s-a constatat că adăugarea de Cu în catalizatorul de Pd duce la creşterea selectivităţii sale în reacţiile de hidrogenare la reducerea grupării nitro, a izomerilor nitrobenzenului [19], în reacţiile de hidrogenare a acizilor aromatici [20], sau a steroizilor [21] .

Cu ajutorul metodelor electrochimice Karpova şi colaboratorii [22]au arătat că introducerea Cu în catalizatorii de Pd limitează capacitatea Pd de a absorbi H_2 şi slăbeşte tăria legăturii H-Pd. Prin aceleaşi metode, Petro şi colaboratorii [23] au demonstrat că o concentraţie de 20% atomi de Cu în Pd, inhibă complet procesul de dizolvare a H_2 în Pd, iar la concentraţii mai mari scade şi capacitatea de adsorbţie a H_2 şi că spre deosebire de diagrama de fază, care arată că între Pd şi Cu se formează soluţii omogene continui, catalizatorii, care conţin aproximativ 40% Cu, par să se comporte ca şi cum ar forma unele faze intermediare.

Autorii menţionaţi explică schimbările din activitatea catalitică a acestor catalizatori în hidrogenarea acetofenonei prin scăderea energiei de legătură H-Pd şi prin variaţia energiei de legătură a reactanţilor pe suprafaţă. Acesta este un caz în care se observă efectul de ligand al adăugării Cu, care schimbă proprietăţile chemosorbtive ale Pd prin interacţie electronică cu Pd.

Sinfelt [24], unul din promotorii interesului modern pentru catalizatorii bimetalici, a observat de asemenea că adăugarea de 1% Cu în Ru inhibă complet activitatea sa catalitică în reacţia de hidrogenoliză a etanului în metan, deşi metalele sînt complet miscibile.Ţinînd seama că adăugarea Cu micşorează capacitatea Ru pentru chemosorbţia H_2 se înţelege că are loc o interacţie puternică între cele două metale.

Wiliams şi Matimood [13] au confirmat prin voltametrie ciclică această ipoteză arătînd că introducerea Cu duce la dispariţia aşa-numitei regiuni a hidrogenului, ca rezultat al interacţiunii electronice puternice între Cu şi Ru ceea ce anulează capacitatea Ru de a chemosorbi H.

Pentru determinarea naturii interacţiei dintre componentele aliajelor formate de metalele platinice, un rol important îl are poziţia maximului de reducere catodică a oxizilor de suprafaţă formaţi în baleiajul anodic. Dacă maximul se află într-o poziţie intermediară faţă de maximele caracteristice pentru metalele individuale, cum s-a obsevat în cazul Pt-Rh [25], acest fapt este desigur o

dovadă a formării unui aliaj, în care suprafaţa se comportă ca un compus intermediar. Există însă şi cazuri în care profilul potenţiodinamic al aliajului (de exemplu : Pt - Au) însumează comportarea celor două metale, demonstrînd că aceasta îşi păstrează individualitatea chimică pe suprafaţă [26].

Ponderea trăsăturilor specifice ale profilului potenţiodinamic al unei componente sau alta (regiunea H sau poziţia maximului de reducere a oxizilor de suprafaţă) constituie un criteriu important pentru punerea în evidenţă a fenomenului de segregaţie superficială. De exemplu, în cercetarea catalizatorilor Pt-Ru de tip pulbere sau depuşi pe suport de C, Mc Nicol [26] a observat că, dacă activarea se face în hidrogen, suprafaţa se comportă ca şi cum ar fi platină pură ca rezultat al segregării pe suprafaţă a Pt, care formează legături puternice cu H. Dacă activarea se face în aer, atunci suprafaţa se îmbogăţeşte cu Ru ca rezultat al legăturilor mai puternice între Ru şi oxigen.

D.Voltametria ciclică îşi găseşte aplicaţii şi în studiul promotării şi otrăvirii catalizatorilor.

Este cunoscut faptul că acelaşi component adăugat în diferite concentraţii poate fi atît promotor cît şi inhibitor într-un proces catalitic. Se cunoaşte astfel că aliajul Pt-Sn este activ în electro-oxidarea metanolului. Creşterea cantităţii de Sn duce însă la inhibarea completă a acţiunii oxidante a catalizatorului.

Cercetarea prin voltametrie ciclică a sistemelor Pt-Sn a evidenţiat că prezenţa Sn modifică puternic proprietăţile de adsorbţie ale H_2 şi O_2, tipice pentru Pt [27]. La concentraţii mici, Sn determină în principal o deplasare a maximului de reducere a oxidului de platină în direcţie catodică, sugerînd dezvoltarea unui efect de ligand al Sn asupra Pt, ce poate fi considerat responsabil pentru activitatea catalitică superioară a aliajului. La concentraţii mai mari însă, prezenţa staniului elimină complet regiunea hidrogenului, blocînd astfel activitatea electrocatalitică a Pt.

Utilitatea voltametriei ciclice în studierea proprietăţilor de suprafaţă a catalizatorilor eterogeni nu se restrînge însă numai la metalele platinice. In cele ce urmează se continuă ilustrarea valenţelor metodelor electrochimice. în studiul proprietăţilor altor doi catalizatori.

Catalizatorul Cu-Raney [29-33]

Este cunoscut faptul că, catalizatorii de tip Cu-Raney sînt frecvent utilizaţi în hidrogenarea selectivă a unor compuşi, care conţin grupări nitro, aldehide, esteri, cetone.

Măsurătorile au fost efectuate în soluţii alcaline de KOH 0,1M şi 1M. Catalizatorul, pulbere Cu-Raney a fost aşezat pe foaie de Cu sau Pt, care reprezenta electrodul de lucru.In ambele cazuri s-a obţinut aceeaşi voltamogramă, ceea ce arată că nu există o influenţă a suportului. In mod obişnuit catalizatorul a fost preparat din aliaj Al-Cu (50-50%) prin atac alcalin în soluţie de 3% NaOH la 80°C.

Inainte de fiecare experienţă catalizatorul a fost ţinut în regiunea de degajare a hidrogenului aproximativ 15min

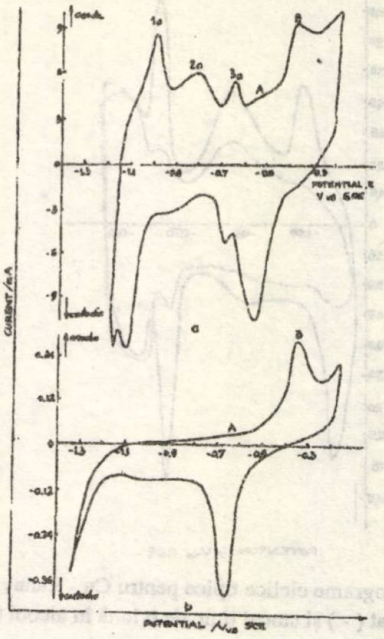


Fig 2 Voltamograme ciclice tipice pentru (*a*) Cu - Raney şi (*b*) Cu compact în KOH 1M (*1a*, *2a*, *3a*, - procese de desorbţie a hidrogenului adsorbit, *A* - proces de dizolvare a cuprului, *B* - formarea unui monostrat de Cu_2O

pentru a îndepărta urmele de oxigen de pe suprafaţă.

In figura 2 sînt reprezentate două voltamograme tipice obţinute pentru Cu metalic pur (jos) şi pentru Cu-Raney (sus), ambele în aceleaşi soluţii, cu aceleaşi viteze de baleiaj şi în acelaşi domeniu de potenţial, anume de la degajarea hidrogenului pînă la formarea Cu_2O pe suprafaţă [29, 30] .

Curbe perfect similare s-au obţinut şi în soluţii de LiOH şi în soluţii de KCl [30], ceea ce dovedeşte că nu este vorba de un efect al electrolitului, ci este o proprietate a catalizatorului Cu-Raney. Se poate observa uşor că între cele două forme de Cu, în care una are proprietăţi catalitice şi cealaltă nu, există o diferenţă importantă şi în voltamogramă şi anume apariţia unei structuri distincte în regiunea hidrogenului desemnate prin cele 3 maxime la, *2a, 3a.*

Analizînd dependenţa parametrilor potenţiodinamici de bază - curentul, potenţialul şi semilărgimea maximului potenţiodinamic - de viteză de baleiaj şi de concentraţia soluţiei, şi studiind comparativ comportarea catalitică a Cu-Raney şi a aliajelor Cu-Al s-a ajuns la concluzia [30] că au loc trei procese diferite de desorbţie a hidrogenului. In procesele *1a* şi *3a* nu are loc o interacţie între speciile adsorbite.

Curentul de vîrf al acestor maxime Ip este proporţional direct cu v - viteza de baleiaj, ceea ce corespunde cu reacţii de desorbţie limitate de transferul de sarcină, în timp ce procesul *2a* se supune unei cinetici mai complexe.

Procesul *1a* mai are şi alte particularităţi. Dată fiind dependenţa pronunţată a lui *1a* de durata menţinerii prealabile a electrodului în regiunea degajării H_2, care se observă în primul baleiaj anodic, cît şi dependenţa aceleiaşi mărimi de timpul de stocare, acesta poate fi folosit ca un criteriu pentru aprecierea dezactivării catalizatorilor [31], aşa cum se poate observa în figura 3.

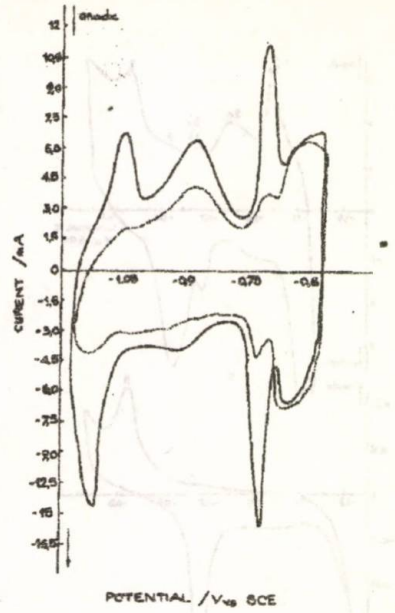


Fig. 3. Voltamograme ciclice tipice pentru Cu - Raney proaspăt preparat (-) şi stocat timp de o lună în alcool (. . .)

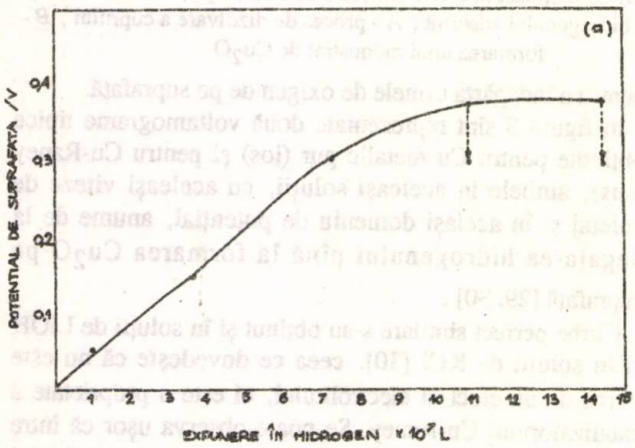


Fig . 4 (a)

Variaţia potenţialului de suprafaţă în raport cu expunerea în hidrogen pentru Cu - Raney proaspăt preparat.

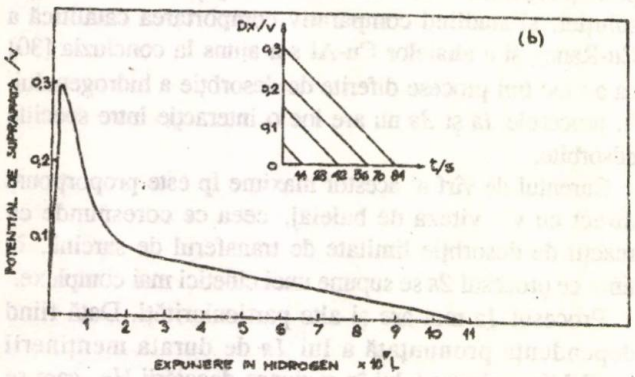


Fig . 4 (b)

Variaţia potenţialului de suprafaţă în raport cu expunerea în hidrogen pentru Cu - Raney stocat timp de o lună în alcool

măsurători ale potenţialului de suprafaţă - prin metoda diodei în timpul expunerii la hidrogen (31).

In figura 4 sînt prezentate aceste rezultate pentru doi catalizatori (a) preparat proaspăt şi *(b)* stocat sub alcool absolut mai multă vreme.

Se observă şi prin această metodă cel puţin două forme de hidrogen adsorbit. La acoperiri mai mici o formă adsorbită puternic şi o formă slab adsorbită la acoperiri mai mari ale suprafeţei. Nu se exclude nici posibilitatea de a reţine hidrogen prin dizolvare.

Din compararea acestor rezultate rezultă următoarele atribuţii ale celor 3 maxime:

1a - desorbţia H atomic absorbit

2a - desorbţia H_2 molecular adsorbit

3a - desorbţia H atomic adsorbit

In legătură cu problema adsorbţiei hidrogenului pe Cu, se ştie că în fază gazoasă aceasta are loc numai la temperaturi ridicate, cînd se produce o perturbare a stării electronice a unor atomi din suprafaţă, transformîndu-i în centri de adsorbţie. In cazul catalizatorilor Cu-Raney această perturbare - activare, are loc ca rezultat al procesului de atac alcalin al aliajului Cu-Al cînd se formează o reţea cu multe defecte cristaline. Rezultatele obţinute confirmă această ipoteză, ceea ce se poate uşor vedea din dependenţa proprietăţilor adsorbtive de condiţii de preparare. Astfel, din voltamograme au fost evaluate capacităţile de adsorbţie - absorbţie ale hidrogenului din sarcina coulombică consumată în procesele anodice corespunzătoare , după formula :

$$n_H = \frac{O_H}{2F} = \frac{Q_H}{19,2978}\ 10^{-4} \quad \text{echiv. g} \qquad (7)$$

unde: n_H este cantitatea de H desorbit;

Q_H - sarcina consumată, evaluată din suprafaţa maximă corespunzătoare peak-urilor de desorbţie;

F - nr. Faraday

Rezultatele prezentate în tabelul 1 se referă la o serie de catalizatori, în prepararea cărora s-a variat numărul atacurilor alcaline, concentraţia soluţiei alcaline sau temperatura de lucru [32] .

Din tabel se poate uşor observa că, creşterea numărului

Tabelul 1

EFECTUL CONDIŢIILOR DE PREPARARE ASUPRA CAPACITĂŢII DE ADSORBŢIE A HIDROGENULUI (n^H), A GROSIMII STRATULUI CATALITIC(d) ŞI A PROCENTULUI DE ALUMINIU DIZOLVAT

Atacuri alcaline	KOH concentraţie	T, ^{0}C	n^H, echiv g/g/cat.	d, mm	%, Al dizolvat
1	3%	80	56,93	0,12	20,99
2	3%	80	86,56	0,21	39,55
3	3%	80	118,00	0,30	54,49
1	3%	50	11,83	0,11	21,19
2	3%	50	40,91	0,17	31,68
3	3%	50	77,50	0,22	38,89

de atacuri alcaline, creşterea concentraţiei soluţiei alcaline cît şi creşterea temperaturii, la care are loc dizolvarea, duc la creşterea capacităţii de reţinere a hidrogenului - adsorbit şi absorbit cît şi la creşterea grosimii stratului de catalizator Cu-Raney pe granule de aliaj Cu-Al.

In cercetări separate efectuate prin microscopie electronică asupra stratului de Cu-Raney s-a putut observa că, creşterea temperaturii şi a concentraţiei soluţiei alcaline determină modificarea sensibilă a formei şi dimensiunilor microcristalelor de cupru, capacitatea de reţinere a H atomic fiind direct legată de apariţia unor cristale cu feţe foarte ascuţite [32].

In studiile efectuate s-a urmărit şi problema corelaţiei dintre proprietăţile adsorbtive ale catalizatorilor şi performanţele lor catalitice. S-au examinat aceste corelaţii în cazul hidrogenării catalitice a esterului - di - metiladipic (DMA) la hexandiol [32].

In tabelul 2 sînt trecute datele de activitate catalitică în reacţia menţionată. Experienţele au fost efectuate într-un reactor integral la 40 atm cu diferite rapoarte H_2 /DMA la intrare . Semnificaţiile conversiei, randamentului şi selectivităţii sînt date de asemenea în tabel. In primele coloane sînt trecute capacităţile de reţinere ale hidrogenului în cele trei forme calculate pentru fiecare catalizator utilizat din voltamograme prin metoda descrisă anterior.

Din tabel se observă că valorile mari ale selectivităţii sînt direct corelabile cu cantitatea de hidrogen atomic reţinut sub formă de H adsorbit, sugerînd astfel că această specie joacă un rol important în procesul de hidrogenare.Pe de altă parte dependenţa slabă a conversiei de cantitatea de hidrogen reţinut de catalizator, arată că esterul nu reacţionează cu hidrogenul adsorbit din faza lichidă, ci în formă adsorbită pe suprafaţă.

Pentru a verifica această ipoteză s-a studiat şi adsorbţia DMA pe Cu-Raney din soluţii alcoolice prin metoda voltametriei ciclice [33].

In figura 5 sînt prezentate voltamogramele catalizatorilor Cu-Raney în soluţii metanolice, la care s-au adăugat concentraţii crescătoare de ester adipic.

Se observă că la creşterea concentraţiei esterului procesele de oxidare anodică ale metanolului sînt treptat inhibate , făcînd loc în schimb unui nou proces de electrod la potenţiale mai pozitive a cărui pondere creşte cu

Tabelul 2

CAPACITATEA DE ADSORBŢIE/ABSORBŢIE A HIDROGENULUI ŞI PERFORMANŢELE CATALITICE ALE UNOR CATALIZATORI Cu - RANEY IN HIDROGENAREA DIMETILADIPATULUI LA 1,6 HEXANDIOL

Proba	H abs	(H_2)abs	Hads	C,%	R,%	S,%
	echiv. g. cat					
00,101	14	82	49	43,95	45,67	100
11,001	4,3	58	17	86,06	80,48	93,53
73,001	4,4	57,5	15,5	87,85	67,98	77,37
81,001	5,5	37,4	14,8	63,00	48,14	76,42
63.001	7,1	97,8	12,9	81,04	59,54	73,48

$$C = \frac{\text{moli de ester consumat}}{\text{moli de ester alimentat}} \cdot 100$$

$$R = \frac{\text{moli de hexandiol}}{\text{moli de ester alimentat}} \cdot 100$$

$$S = \frac{\text{moli de hexandiol}}{\text{moli de ester consumat}} \cdot 100$$

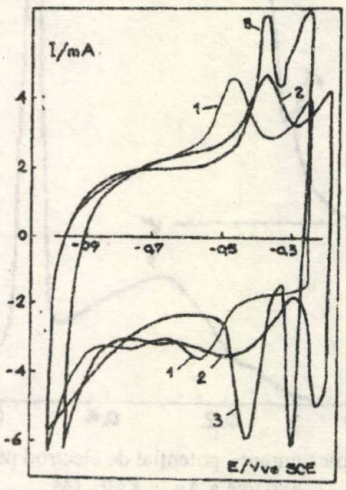


Fig.5 Voltamograme ciclice tipice pentru Cu-Raney în CH_3OH în diferite concentraţii de ester (*1*-0M, *2*-0,5 M; *3* - 1M)

concentraţia. Aceste rezultate arată că esterul DMA se adsoarbe pe suprafaţa catalizatorului Cu-Raney şi împiedică parţial adsorbţia metanolului. Rezultă deci că în procesul de hidrogenare în fază lichidă a acestor esteri, care are loc în mediul alcoolic, are loc adsorbţia ambilor reactanţi şi reacţia decurge între reactanţi în stratul adsorbit, printr-un mecanism Langmuir - Hinshellwood.

O confirmare suplimentară asupra acestui mecanism s-a adus prin cercetarea cineticii acestei reacţii în fază lichidă [33]. Valorile vitezelor de reacţie iniţiale au fost determinate din pantele curbelor de variaţie a conversiei în funcţie de inversul vitezelor spaţiale. Prin rezolvarea numerică a formei generale a ecuţiei de viteză se obţine o ecuaţie cu următorii parametri :

Aceşte valori ale ordinelor parţiale de reacţie indică că

$$v_o = 7,68 \exp\left(-\frac{26,4}{T}\right) C_{DMA}^{0,93} C_{H_2}^{0,61} \quad (8)$$

doi centri ai suprafeţei leagă hidrogen şi un centru esterul DMA, verificîndu-se din nou ipotezele formulate pe baza studiilor de voltametrie ciclică.

Catalizatorul Ag-Al_2O_3

Este bine cunoscut faptul că pînă în prezent, singurul catalizator, care a fost aplicat industrial pentru obţinerea etilenoxidului, este catalizatorul de Ag/α-Al_2O_3. De aici rezultă şi interesul considerabil, cu care acest sistem a fost cercetat, şi numărul mare de lucrări dedicate lui.

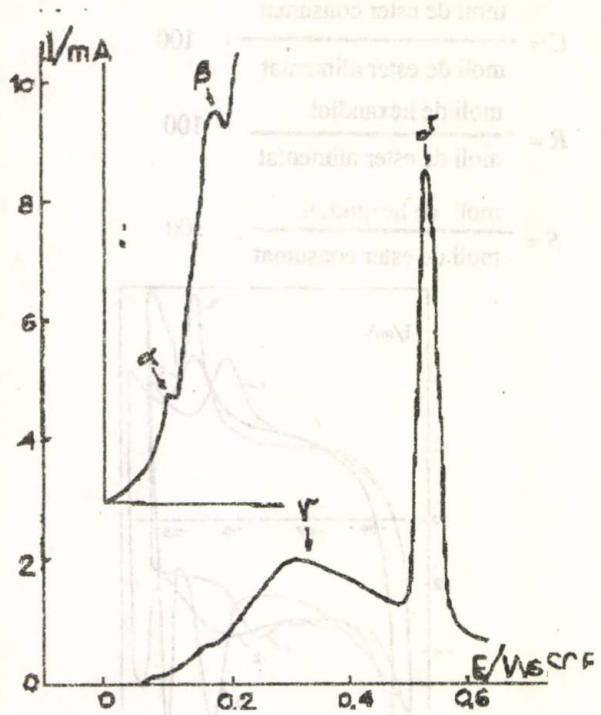


Fig.6 Curbă tipică curent - potenţial de electrod pentru oxidarea anodică a Ag în KOH 1M

S-a cercetat acest sistem prin metoda voltametriei ciclice urmărind influenţa diferiţilor factori.

In figura 6 este prezentată o voltamogramă - numai ramura anodică - pentru o foaie de Ag în soluţii alcaline. Se observă 4 maxime, care au fost atribuite următoarelor procese:

α - dizolvarea Ag;

β - formarea unui oxid sub - suprafaţă;

γ - formarea oxidului bidimensional de suprafaţă Ag_2O;

δ - formarea oxidului mixt $Ag^{I}Ag^{III}O_2$

Este bine cunoscută proprietatea Ag de a permite difuziunea oxigenului sub stratul superficial şi există date de literatură, care atestă [34, 35], că selectivitatea Ag în oxidarea etilenei este direct legată de existenţa sau de formarea acestui strat subsuperficial..

Ţinînd seama de această ipoteză, cît şi de uşurinţa metodei voltametriei ciclice de a urmări formarea stratului subsuperficial [36] s-au început studii sistematice de cercetare a influenţei diferiţilor factori cunoscuţi pentru efectele lor de promotare în reacţia de epoxidare.

Influenţa dispersiei argintului

Este cunoscut faptul că pe argint pur, selectivitatea pentru oxid de etilenă nu depăşeşte 45%. Depunerea Ag pe un suport inert cum este α - Al_2O_3 duce la creşterea selectivităţii pînă la 55% punînd în evidenţă o influenţă a suportului asupra metalului.

Depunerea Ag pe un suport din α - Al_2O_3 dopat cu cantităţi mici de metal bivalent - Ca , Ba , - influenţează mult procesul de formare a oxidului subsuperficial, aşa cum se vede din figura 7.

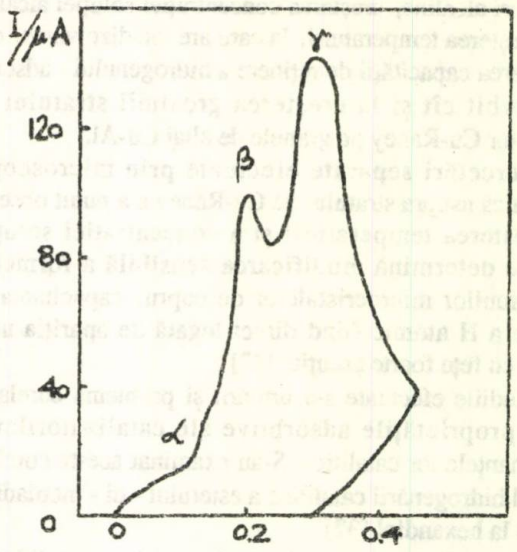


Fig.7 Curbă tipică curent - potenţial de electrod pentru oxidarea anodică a catalizatorului 15,5% Ag / α - Al_2O_3 în 1M

Schwab [39] a arătat că doparea α– Al_2O_3 cu metale alcalino pămîntoase duce la formarea de oxid semiconductor de tip p. Contactul Ag cu un semiconductor determină un transfer de electroni către semiconductor , care va slăbi coeziunea metalului , favorizînd difuzia O în straturile adiacente suprafeţei. Este un efect invers celui observat la sinterizarea filmelor subţiri de Ag [38]. In figura 8 sînt prezentate trei voltamograme pentru straturi de Ag proaspăt depuse:*a)* pentru filme parţiale sinterizate; *b)* pentru filme complet sinterizate. Se observă că odată cu creşterea sinterizării stratului de Ag şi formarea reţelei cristaline compacte are loc o micşorare a capacităţii acestuia de a forma stratul de oxid subsuperficial caracterizat prin mărimea maximului β.

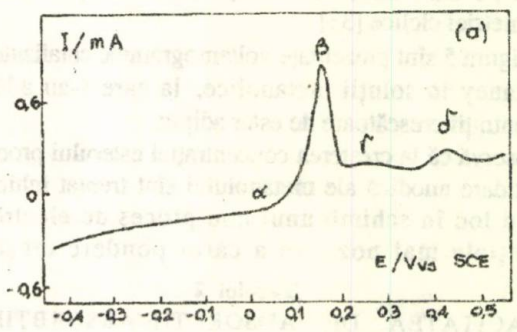


Fig. 8 (a) Voltamograme ciclice tipice pentru filme de Ag proaspăt depuse

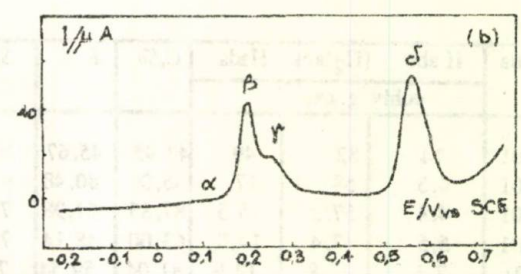


Fig. 8 (b) Voltamograme ciclice tipice pentru filme de Ag sinterizate parţial

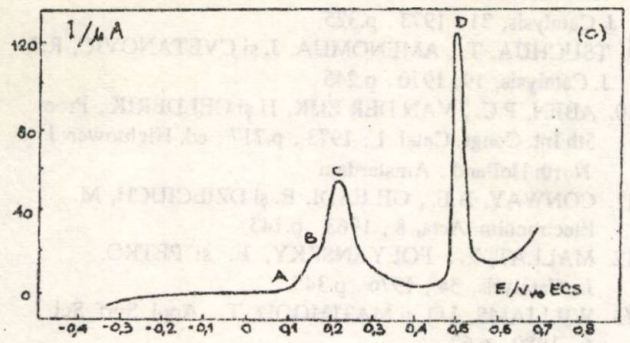


Fig.8. (*c*) Voltamograme ciclice tipice pentru filme de Ag sinterizate complet în KOH 1M

Efectul de promotare al Cl sau compuşilor de Cl

Este de asemenea un fapt bine cunoscut că, dacă suprafaţa catalizatorului de Ag este tratată cu Cl^- sau cu compuşi, ce conţin Cl, se obţine o creştere a selecivităţii de pînă la 80%.

Cercetările legate de acţiunea ionului de Cl^- în electrolitul de bază au arătat că acesta are influenţă directă asupra capacităţii metalului, atît în forma masivă cît şi în cea depusă pe suport, de a forma straturi de oxid subsuperficial [36 , 40].

In figura 9 este prezentat un asemenea caz pentru Ag masiv - în KOH (a) şi în KOH cu 0,01 M KCl (*b*). Se observă o creştere pronunţată a maximului β caracteristic oxidului subsuperficial (de la 3 m sarcină consumată la 21 m) de circa 7 ori.

Un calcul simplu arată că adăugarea de 0,01 M KCl duce la formarea a aproximativ 0,5 monostrat de AgCl pe suprafaţă , ceea ce va avea drept consecinţă slăbirea legăturilor între atomii de Ag din suprafaţă şi cei imediat următori.Acest fapt duce la favorizarea procesului de difuziune a atomilor de oxigen sub suprafaţă (formaţi prin descărcarea ionilor HO^-), ceea ca explică creşterea de7 ori a sarcinii consumate în acest proces.

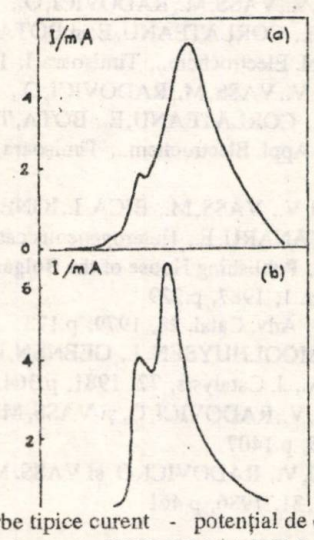


Fig. 9. Curbe tipice curent - potenţial de electrod pentru oxidarea Ag în (*a*) - KOH 1M (*b*) KCl 0,01M în KOH 1M

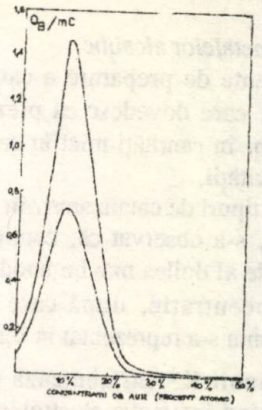


Fig. 10. Efecte ale concentraţiei Au asupra sarcinii coulombice consumate în formarea oxidului subsuperficial (Q_B) în cursul oxidării anodice a filmelor Ag - Au în KOH 1M

Influenţa adăugării Au asupra selectivităţii

Există unele lucrări, care atestă creşterea selectivităţii Ag la adăugarea Au în reacţie de epoxidare, deşi conversia etilenei scade cu 10% . Flank şi Beachell [41], care au semnalat fenomenul, au arătat că efectul de contracţie al reţelei cristaline, ca rezultat al adăugării Au, poate explica scăderea conversiei etilenei nu însă şi creşterea selectivităţii. De aceea autorii s-au ocupat cu cercetarea prin metoda voltametriei ciclice a unor aliaje de Ag-Au obţinute sub formă de straturi subţiri metalice.

In figura 10 este prezentată variaţia sarcinii coulombice consumate pentru cel de al doilea maxim β în funcţie de conţinutul de Au al filmelor. Se observă o creştere de 8,5 ori a acestei sarcini pentru filme cu ~ 5-10% aur [42]

Acest efect se poate explica dacă se ţine seama de efectul transferului de sarcină de la Ag la Au. Există atît lucrări teoretice cît şi determinări experimentale ale efectului Mössbauer în aceste aliaje, care evidenţiază existenţa unui deficit de sarcini la atomii de Ag favorabil difuziunii ionilor O^{2-} în volumul metalului .

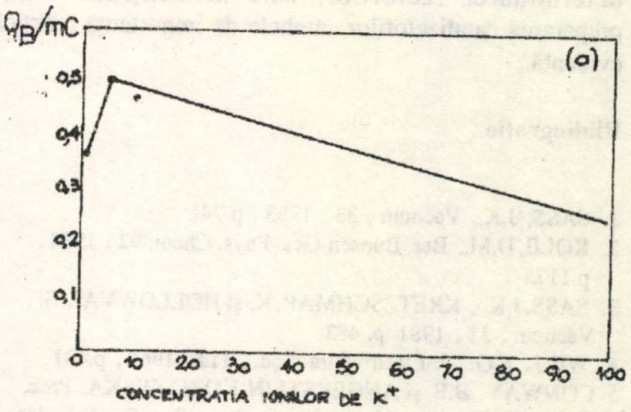


Fig.11 Efecte ale concentraţiei K^+ (unităţi arbitrare) asupra (*a*)-sarcinii coulombice consumate în formarea oxidului subsuperficial (Q_B) în cursul oxidării anodice a catalizatorului 15,5% Ag/α-Al_2O_3în KOH1M.

Efectul adăugării metalelor alcaline

Există unele patente de preparare a catalizatorului de oxidare a etilenei, care dovedesc că prezența metalelor alcaline K, Cs, Rb, în cantități mici în catalizatori, duce la creșterea selectivității.

Cercetînd aceste tipuri de catalizatori, în care s-a crescut concentrația de K, s-a observat că, cantitatea de sarcină consumată în cel de al doilea maxim anodic β crește pînă la o anumită concentrație, după care influența este negativă [43] așa cum s-a reprezentat în figura 11.

Se apreciază că ionii K^+ influențează caracterul p al suportului, favorizînd interacția electronică între metal și suport. Acesta duce la creșterea capacității Ag de a forma straturi de oxid subsuperficial, cînd concentrația K^+ este mică prin apariția deficitului de electroni pe Ag, sau inhibă complet interacția Ag-O, cînd acestea sînt mai mari.

Investigațiile asupra variației dispersiei Ag la adăugarea K^+ au relevat, de asemenea, o creștere importantă a dispersiei Ag (o micșorare a mărimii cristalitelor de Ag), în concordanță cu accentuarea interacției metal-suport. Măsurătorile efectuate [43] asupra variației potențialului de suprafață la expunerea acestor catalizatori în oxigen susțin aceeași ipoteză.Se observă la concentrații mici o creștere a potențialului de suprafață, care poate fi asociată cu apariția unei forme de oxigen molecular nedisociat favorizată de existența unor centri de Ag superficiali deficitari în electroni.Amplificarea interacției metal-suport, antrenată de creșterea concentrației K^+, determină ulterior o inhibare a fenomenului de adsorbție a oxigenului, atestată de scăderea pronunțată a potențialului de suprafață, așa cum s-a observat și în studiile de voltametrie ciclică.

Rezultatele prezentate pe scurt în studiul catalizatorilor Cu-Raney și Ag-Al_2O_3 arată că prin metodele electrochimice pot fi studiate proprietățile adsorbtive ale catalizatorilor, rolul adsorbției în descifrarea mecanismului de reacție, cît și utilitatea lor în determinarea factorilor, care influențează direct prepararea catalizatorilor, ambele de importanță practică evidentă.

Bibliografie

1. SASS, J.K., Vacuum , 33 , 1983 , p.741
2. KOLB, D.M., Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 92 , 1988 , p.1175
3. SASS, J.K. , KRETZSCHMAR, K. și HOLLOWVAJ, S. , Vacuum , 31 , 1981 p. 483
4. WILL, F.G. , J. Electrochim. Soc. , 112 , 1966 , p.481
5. CONWAY, B.E. și ANGERSTEIN-KOZLOWSKA , Proc. Symp. on Electrocatalysis , Electrochem. Soc. San Francisco , ed. Breiter H.W., San Francisco , 1973 , p.94
6. STONEHART, P. , Electrochim. Acta, 15 , 1970 , p.1853
7. BREITER, M.W. , Electrochemical processes on Fuel Cells , Springer Verlag , New York , 1969 , p.60
8. KINOSHITA, K. , LINDGVIST, J. și STONEHART, P. , J. Catalysis, 31 , 1973 , p.325
9. TSUCHIJA, T. , AMENOMIJA, J. și CVETANOVIC, R.J, J. Catalysis, 19, 1970 , p.245
10. ABEN, P.C. , VAN DER EIJK, H.și OELDERIK , Proc. 5th Int. Congr. Catal. 1 , 1973 , p.717 , ed. Hightower J. North Holland , Amsterdam
11. CONWAY, B.E. , GILEADI, E. și DZIECIUCH, M. , Electrochim. Acta, 8 , 1963 , p.143
12. MALLAT, T. , POLYANSZKY, E. și PETRO, J. , Catalysis, 34 , 1976 , p.345
13. WILLIAMS, J.O. și MATIMOOD, T. , Appl. Surf. Sci. , 6 , 1980 , p.62
14. BETT, J.A., KINOSHITA, K. , ROUJSIS, K. șiSTONEHART, P., J. Catalysis , 29,, 1973 , p.160
15. BETT, J.A., KINOSHITA, K.și STONEHART, P, J.Catalysis, 35, 1974, p.307
16. LOWDE, D.R. , WILLIAMS, J.O. și Mc NICOL, B.D. , Appl. Surf. Sci. , 1 , 1978 , p.215
17. MALLAT, T. , PETRO, J. și SARKANY , A., React. Kinet. Catal. Lett , 13 , 1980
18. PARSONS, R., Surf.Sci., 101 , 1980 , p.316
19. MOKROUSOV, P.V. și NAUMOV, A.I. , Catalytic reactions in the liquid phase , Tr. Uses. Konf. Alma. Ata, Kaz. SSR , 1966 , p.10
20. Brevet Germania, nr. 2 506 157; Brevet Ungaria , nr.169 835
21. Brevet Germania, nr. 2 460 078
22. KARPOVA, R.A. și TVERDOVSKII, I.P. , Zh. Fiz. Khim., 33 , 1959 , p.1393
23. MALLAT, T. , PETRO, J. , POLYANSKY, E. și MATHE, T. , Acta Chim. Budapest, 90 , 1976 , p.333
24. SINFELT, J.H. , LAM, J.L., CUSUMANO, J. A. și BARNETT, A.E. , J. Catalysis 42 , 1976 , p.22
25. RAND, D.A.J. și WOODS, R., J. Electroanal. Chim., 36, 1972 , p.57
26. Mc NICOL, B.N. in "Characterisation of Catalyst" , ed. THOMAS I.M. , LAMBERT R.M. , JOHN WILLEY & SONS , 1980 , p.135
27. ANDREW, M.R. , BRURY, J.S. și Mc NICOL, B.D., PINNINGTON, C. și SHORT, R.T., J. Appl. Electrochem. 6 , 1976, p.99
28. Mc NICOL, B.D., SHORT, R.T. și CHAPMAN, A.G., J. Chem. Soc. Faraday I, 72, 1976, p.2735
29. LĂZĂRESCU, V., VASS, M., HERȘCOVICI, J. și CORLĂTEANU, E., Rev. Roum. Chim., 30, 1985, p.783
30. LĂZĂRESCU, V., VASS, M., HERȘCOVICI, J. și CORLĂTEANU, E., Appl. Surf. Sci., 24, 1985, p.189
31. LĂZĂRESCU, V., VASS, M., RADOVICI, O., JUGĂNARU, E., CORLĂTEANU, E. și BOTA, T., Proc. 2nd Symp. Appl. Electrochem.., Timișoara, I, 1985, p.260
32. LĂZĂRESCU, V., VASS, M., RADOVICI, O., JUGĂNARU, E., CORLĂTEANU, E., BOTA, T. și POPA, A., Proc. 2nd Symp. Appl. Electrochem.., Timișoara, I, 1985, p.267
33. LĂZĂRESCU, V., VASS, M., BICĂ, I., IONESCU, M., BOTA, T., JUGĂNARU, E., Heterogeneous catalysis , Proc. 6th Symp. Sofia, Publishing House of the Bulgarien Academy of Sciences, Part. 1, 1987, p.229
34. TEMKIN, M.I., Adv. Catal. 28, 1979, p.173
35. BACKX, C., MOOLHUYSEN, J., GEENEN, P. și VAN SANTEN, R.A., J. Catalysis, 72, 1981, p.364
36. LĂZĂRESCU, V., RADOVICI, O. și VASS, M., Electrochim Acta, 30, 1985, p.1407
37. LĂZĂRESCU, V., RADOVICI, O. și VASS, M., Rev. Roum. Chim. , 31, 1986, p.461

38. LĂZĂRESCU, V., RADOVICI, O. şi VASS, M., Rev. Roum.Chim. , 32, 1987, p.895
39. SCHWAB, G.M., Adv. Catal. 27, 1978, p.1
40. LĂZĂRESCU, V., VASS, M., RADOVICI, O., DAŞOVEANU, C. , STANCIU, M. şi TOLAN, M., Rev. Roum.Chim., 30, 1985, p.933
41. FLANCK, W.H. şi BEACHELL, H.G., J. Catalysis, 8, 1967, p.316
42. LĂZĂRESCU, V. şi VASS, M., Rev. Roum.Chim., în curs de apariţie
43. LĂZĂRESCU, V., VASS, M., POPA, A., STANCIU, M. şi TOLAN, M., Heterogeneous Catalysis - Proc. 6th Symp., Sofia, Publishing House of the Bulgarien Academy of Sciences, Part. 1, 1987, p.265

Intrat în redacţie : 16 I 1991

recenzii

Glycerine.A Key Cosmetic Ingredient. **Glicerina. Un ingredient cosmetic cheie.** Eric Jungerman şi Norman Sonntag, Cosmetic Science and Technology Series - vol. 11, 1991, Marcel Dekker, Inc., 460p

Progresul industriei săpunului şi detergenţilor în ultimii 150 ani este legat integral de dezvoltarea glicerinei ca un important produs chimic comercial. Combinarea unică a caracteristicilor sale fizice şi chimice a făcut de-a lungul anilor ca glicerina să devină un component de bază pentru obţinerea multor produse.

Prima parte a acestui volum prezintă pe larg proprietăţile glicerinei, metodele de obţinere şi unele aspecte istorice şi economice privind acest produs. In capitolul 3 sînt discutate diversele procese de producere a glicerinei din uleiuri şi grăsimi naturale. Sînt enumerate metodele de separare din rezidiile grase şi tehnicile de purificare. Capitolul 4 este consacrat diferitelor metode industriale pentru fabricarea glicerinei din alte materii prime decît grăsimile. Procesele care utilizează resurse petrochimice constituie cel mai important exemplu, deşi capitolul ia în consideraţie şi zaharidele naturale ca materii prime. Capitolele 5, 6 şi 7 abordează proprietăţile fizice şi chimice ale glicerinei. Reacţiile chimice ale glicerinei care sînt aplicate în producerea industrială a derivaţilor importanţi sînt relativ simple şi sînt discutate detailat în capitolul 5, iar capitolul 12 este consacrat îndeosebi monogliceridelor.

Diferitele metode de analiză a glicerinei sînt cuprinse în capitolul 7. Acestea includ tradiţionalele metode umede, cît şi tehnicile instrumentale moderne. De asemenea sînt discutate analizele folosite pentru determinarea diferitelor impurităţi care pot exista în glicerină.

O trecere în revistă a manipulării, a condiţiilor de siguranţă şi a factorilor de protecţie ambientală se face în capitolul 8.

A doua jumătate a textului este dedicată rolului important şi multiplelor aplicaţii ale glicerinei în industria cosmetică. Capitolele 10 şi 11 discută funcţiile pe care glicerina le îndeplineşte în diferite formulări şi tehnicile de evaluare folosite pentru demonstrarea eficacităţii sale. Capitolele 13, 14 şi 15 acoperă domeniile specifice produsului, cum sînt săpunul şi produsele pentru îngrijirea părului şi pielii sau administrate oral. Capitolul 16 ia în consideraţie alternativele de înlocuire a glicerinei în formulările cosmetice.

Ultimul capitol analizează alte domenii de utilizare a glicerinei cum sînt : răşinile alchidice, ambalajele de uz alimentar, industria tutunului, explozivilor, poliuretanii etc.

Cartea reprezintă o sursă de informare pentru cercetători şi specialişti care lucrează în producerea şi comercializarea glicerinei cît şi în industria cosmetică şi laboratoarele de testare.

T. STOICA

PETRU ONU
DUMITRU GÂNJU
EMIL RADU RUSSU
MANUELA CRACIUN
ŞTEFAN MARCEL CIOCÎLTEU

Obţinerea şi caracterizarea adsorbtivă a unor zeoliţi granulaţi sferic

C. Z. : 661.183.48

Some physical and adsorbtion properties of the 4A and 5A, sodium silicate spherical by granulated molecular sieves are presented.
Their static adsorbtion capacity is discussed, compared to their binder content and activation temperature.

Sînt prezentate unele proprietăţi fizice şi adsorbtive ale sitelor moleculare 4A, granulate sferic cu silicat de sodiu. Capacitatea statică de adsorbţie a produselor obţinute este discutată comparativ cu conţinutul lor de liant şi temperatura de activare.

Aluminosilicaţii cristalini cu structură tridimensională au găsit aplicaţii practice deosebite în diferite procese de adsorbţie, catalitice, schimb ionic, stocare a diferitelor componente gazoase sau lichide, în cromatografie etc. Deoarece zeoliţii sintetici sînt formaţi din cristale ale căror dimensiuni sînt de aproximativ 4 - 10μ, ei pot fi utilizaţi în practica industrială numai în stare granulată, sub diferite forme geometrice. Urmare a cercetărilor sistematice din ultimii 20 - 25 de ani, granularea a devenit un domeniu de investigare foarte important, s-ar putea spune chiar o ştiinţă [1 - 3], cu implicaţii majore în diferite domenii de activitate. Aglomerarea pulberilor zeolitice, sub diferite forme, este determinată de domeniul de utilizare, de procesul tehnologic în care se folosesc şi chiar de instalaţiile existente. In procesele catalitice şi de sorbţie, în special în cazul celor care se desfăşoară în strat fluidizat, activitatea catalitică, capacitatea de adsorbţie, sînt determinate de caracteristicile fizico-chimice, de geometria granulelor de zeolit, de rezistenţa la compresie, de transferul de masă şi de căldură.

Granulele sferice permit o dispunere uniformă a stratului de catalizator, sau adsorbant şi ca urmare se reduc considerabil variaţiile de presiune, tendinţa reactanţilor să circule preferenţial prin anumite zone, fără a avea un contact eficient cu catalizatorul sau adsorbantul. Granulele sferoidale, fiind lipsite de muchii, au o rezistenţă mărită la abraziune, nu modifică compacitatea unui strat fix şi sînt folosite în procesele, care decurg în strat mobil sau în pat fluidizat.

In procesul de aglomerare, alături de materialul de granulat, în cazul respectiv, zeolitul, se foloseşte şi un alt produs, care favorizează aglomerarea şi care este numit liant. Rolul liantului este complex, de el depind rezistenţa mecanică şi la abraziune a granulelor, porozitatea şi respectiv capacitatea de adsorbţie a acestora. Un grup de lianţi specifici pentru granularea maselor de contact cu proprietăţi catalitice acide, cum sînt zeoliţii, diferitele tipuri de silico-alumine, este alcătuit din materiale argiloase de tip haloisit, bentonit, montmorilonit, caolinit, attapulgit, precum şi produşi rezultaţi prin degradarea lor naturală [4]. Aceştia sînt lianţi tip matrice şi sînt utilizaţi la granularea prin extrudere, compresie, drajeificare, etc. In această lucrare sînt prezentate unele rezultate privind granularea sferică a zeoliţilor prin coagulare în picături, utilizînd un liant tip matrice, respectiv silicat de sodiu de diferite concentraţii. In ceea ce priveşte procesul de granulare s-a folosit procedeul "oil-drop", iar ca mediu de coagulare o soluţie concentrată de clorură de calciu [5 - 6].

Dr. chim. PETRU ONU, chim. DUMITRU GÂNJU şi chim. MARCEL CIOCÎLTEU, Institutul Politehnic Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială.
Dr.ing. EMIL RADU RUSSU şi ing. MANUELA CRĂCIUN, ICITPR - Ploieşti

Partea experimentală

Pentru granulare s-a folosit sită moleculară 4A, sub formă de pulbere, lipsită de particule solide cu secţiune mai mare de 0,2 - 0,5 mm şi silicat de sodiu cu modulul silicic 2,65. Peste 50 ml silicat s-a adăugat 50 ml apă demineralizată, 105-110 g sită moleculară 4A, după care amestecul a fost bine omogenizat. Componentele se dozează astfel încît suspensia obţinută să prezinte o viscozitate optimă, aproximativ 5-6 P. Pentru granulare, suspensia de zeolit în silicat este lăsată să curgă, în picături, într-o soluţie de clorură de calcium. La contactul cu această soluţie, picăturile de suspensie coagulează şi se întăresc, iar după un timp de contact granulele pot fi scoase, uscate (2-3 h la temperatura de 110-115°C) şi calcinate timp de 2 h la 600°C. Creşterea temperaturii pentru calcinare se face treptat.

Pentru a determina stabilitatea în timp a suspensiei de zeolit s-a analizat reologia acesteia, cu ajutorul unui viscozimetru tip RV-2. Durata unei determinări reologice a variat între 35-60 min timp în care probele şi-au păstrat caracteristicile iniţiale.

Granulele obţinute prin acest procedeu au practic aceeaşi dimensiune, care în funcţie de condiţiile de granulare, pot varia între 0,5-3mm. Prin determinări experimentale s-a urmărit să se găsească conţinutul optim de silicat de sodiu necesar granulării sitelor moleculare 4A, folosind ca indicatori rezistenţa la compresie, efortul unitar la sfărîmare şi adsorbţia statică a apei.

Pentru a determina stabilitatea structurii cristaline a sitei moleculare, în timpul granulării acesteia şi calcinării granulelor, s-a folosit analiza difractometrică cu raze X. In acest scop s-a utilizat un difractometru TUR M-62. Determinările privind rezistenţa la compresie s-au făcut pe aparate de tip FPZ-100 şi Zwicle 1454.

Pe granulele obţinute s-a determinat capacitatea de adsorbţie a apei şi n-hexanului, la temperatura de 20-22°C şi presiunea de saturare a vaporilor componentelor respective. Determinările au fost efectuate pe instalaţie gravimetrică de tip BET, folosind ca element de măsură o spirală de cuarţ.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele determinărilor reologice privind stabilitatea în timp a suspensiei de sită moleculară 4A - silicat de sodiu sînt prezentate în figura 1. Deoarece suspensia are proprietăţi tixotrope, în figură sînt trasate ambele curbe reologice, la ducere (a) şi la revenire (b). Din analiza celor două curbe se constată că prin creşterea vitezei de forfecare, într-un domeniu foarte îngust, 50-60s^{-1}, viscozitatea dinamică scade la o valoare limită, de aproximativ 5P. Tot prin determinări reologice s-a constatat că viscozitatea suspensiei rămîne aceeaşi, aproximativ 1 h şi ca urmare granularea ei decurge în condiţii optime.

Coagularea suspensiei şi întărirea granulelor este determinată de pH-ul soluţiei de clorură de calciu, de concentraţia soluţiei, dar şi de schimbul ionic,

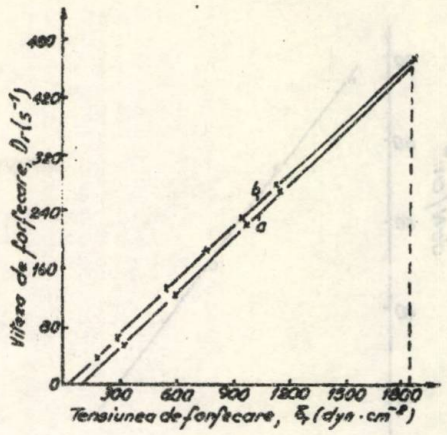


Fig.1. Comportarea reologică a suspensiei silicat - sită moleculară 4A

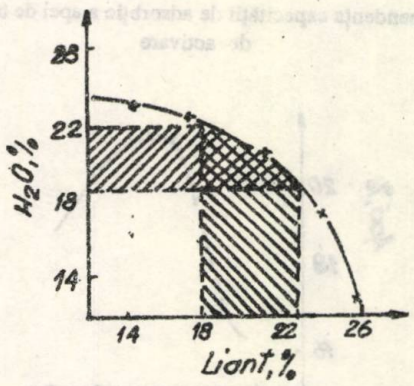


Fig.2. Adsorbţia statică a apei în raport cu conţinutul de liant

$2Na^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}$, care are loc pe suprafaţa picăturilor şi care favorizează insolubilizarea silicatului. Cu cît pH-ul soluţiei este mai mic cu atît creşte viteza de coagulare şi întărire a picăturilor de suspensie, silicat-sită moleculară. Granulele obţinute au o rezistenţă satisfăcătoare atunci cînd granularea lor are loc la pH-ul de hidroliză a clorurii de calciu şi pentru o concentraţie a acesteia de 40-60 g/l. In aceste condiţii coagularea şi întărirea picăturilor de suspensie are loc mai încet, dar rezistenţa la compresie a granulelor obţinute este mai mare.

In figura 2 este prezentată dependenţa dintre capacitatea de adsorbţie a apei (a granulelor cu diametrul de aproximativ 2,4-2,5 mm) şi cantitatea de silicat folosită pentru granulare. Se constată că pentru un conţinut de silicat de 12-22%, capacitatea de adsorbţie a apei, la temperatura de 20°C, este aproximativ aceeaşi cu cea corespunzătoare sitei moleculare de tip 4A negranulată. Pentru acest conţinut de silicat, efortul unitar la sfărîmare a granulelor cu diametrul de 2,4 - 2,5 mm, variază între 67-70 daN/dm^2. Odată cu creşterea diametrului granulelor efortul unitar la sfărîmare scade, deşi ar trebui să crească. Acest lucru se explică prin faptul că structura granulelor este neomogenă şi este determinată de procesul de coagulare a picăturilor de suspensie, proces care are loc de la exterior spre interior. Din această cauză, în interiorul granulelor densitatea amestecului silicat-sită, scade de la exterior spre interior, cu atît mai mult cu cît granulele sînt

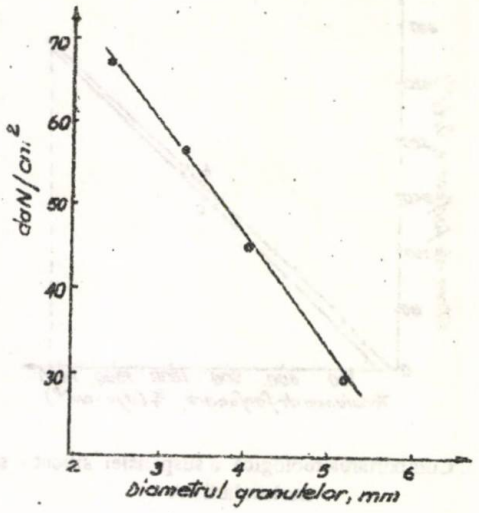


Fig.3 Dependența capacității de adsorbție a apei de temperatura de activare

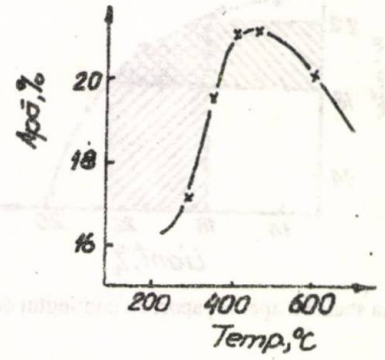


Fig.4. Rezistența la compresie, pe granulă, în raport cu diametrul granulelor

mai mari. Dependența dintre rezistența la compresie și diametrul granulelor este prezentată în figura 3.

In figura 4 este prezentată capacitatea de adsorbție a apei, a granulelor de sită moleculară 4A, tratate termic la diferite temperaturi. Se constată că temperatura optimă de activare este aproximativ 430-450°C. La temperaturi mai mari rezistența la compresie crește, dar capacitatea de adsorbție scade. Analiza difractometrică cu raze X efectuată pe granule calcinate la temperaturi mai mari de 500-550°C, nu a indicat schimbări de structură a sitei moleculare 4A. Aceasta înseamnă că reducerea capacității de adsorbție este datorată schimbărilor produse în porozitatea secundară din masa de silicat. Cu creșterea temperaturii se reduce porozitatea, secțiunea porilor și ca urmare scade difuzia apei spre granulele de sită moleculară.

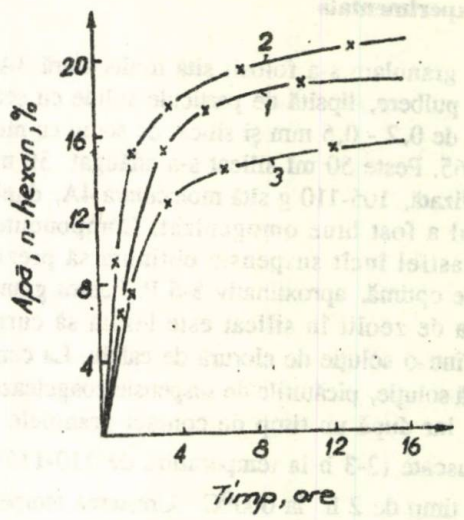


Fig.5. Adsorbția statică a apei și *n*-hexanului: *1* - sită moleculară 4A (apă); *2* - sită moleculară 5A (apă); *3* - sită moleculară 5A (n-hexan).

Alcalinitatea liberă a silicatului mărește stabilitatea chimică a sitei moleculare în medii apoase, slab acide și reduce cu aproximativ 1-2% capacitatea de adsorbție. Acest efect poate fi prevenit prin folosirea la granulare a unei site moleculare saturată cu apă, la temperatura camerei, sau după granulare produsul să fie spălat pînă la un pH = 8 - 10.

Pe granulele obținute s-a efectuat schimb ionic cu diferiți cationi. Formele cationice obținute, cu Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, măresc stabilitatea hidrică a granulelor, iar cele de Ca^{2+}, Mg^{2+} au și capacitate de adsorbție mai bună, atît pentru apă cît și n-hexan (fig.5) acestea fiind comparabile cu datele din literatura de specialitate.

Bibliografie

1. SCHUBERT, H., Inter.Chem.Eng.**21**, nr.4, 1981, p.363.
2. RUMPH, H., Chem.Ing.Tech., **30**, nr.5, 1958, p.144 și 329.
3. RUMPH, H., Chem.Ing.Tech., **46**, nr.1, 1974, p.1.
4. COURTY, Ph. și DUHANT, P. Rev.Inst.Franc.Petrole, 1974, p.861.
5. ONU, P., GÂNJU, D., ONU, A., SAVA, I, M., DIACONESCU E. și NAUM, N., Brevet RO, nr.86796, 1984.
6. ONU, P., GÂNJU, D., LUCA, C. și LEONTE, A., "Lucrările sesiunii jubiliare de comunicări științifice a Institutului Politehnic Iași", **x**., 1988, p.46.

Intrat în redacție : 3 IV 1989

OCTAVIAN FLOAREA
TĂNASE DOBRE

Aspecte ale curgerii fazei gazoase prin umpluturi mobile parţial înecate

C.Z.: 661.9

The gas flow through the partially flooded mobile packing is characterized by the layer phase content and its turbulent diffusion coefficient.
The former uses a stochastic model, rendered concrete by experimental data.
The latter, i.e. the gas turbulent flow, uses a dispersion model helping to interpret the experimental results.

Structura curgerii fazei gazoase în stratul mobil parţial înecat

Pentru contactarea gaz-lichid în umplutura mobilă, în funcţie de densitatea corpurilor de umplere şi de parametri de operare ai stratului(viteza gazului, densitatea de stropire cu lichid, etc.) au fost definite structurile de strat mobil udat, strat mobil parţial înecat, respectiv strat mobil înecat [1].

Structura de strat mobil parţial înecat este caracterizată de menţinerea omogenităţii ca urmare a mişcării intense şi uniforme în toată masa stratului a corpurilor de umplere. Apare astfel o considerabilă amestecare a fazei lichide şi chiar gazoase, care impune, pentru activităţile de cercetare sau proiectare, modificări corespunzătoare relaţiilor de conservare şi de cinetică a transferului de proprietate elaborate pe baza modelului tip piston.

In raportarea rezultatelor de transfer de masă şi de căldură s-a folosit, pentru curgerea fazei lichide, modelul de amestecare perfectă [2]. Cercetări mai vechi [3],sau mai noi [4,5,6,7],au arătat că mult mai corectă este considerarea modelului de dispersie axială.

In ce priveşte amestecarea fazei gazoase, pînă în prezent, aceasta nu a fost încă cercetată.

De obicei se foloseşte pentru curgerea gazului modelul de deplasare totală [2] justificat,în special, de considerarea aceluiaşi model în mai multe situaţii analoage(curgerea fazei gazoase pe talere, prin stratul din umplutură fixă, prin strat fluidizat).

Prof.dr.ing. OCTAVIAN FLOAREA şi dr.ing. TĂNASE DOBRE, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de chimie industrială.

Prezenta lucrare completează modelul de curgere a gazului prin stratul mobil parţial înecat prin considerarea fenomenelor de amestecare, pe care le caracterizează prin coeficientul de difuziune turbulentă.

Determinarea coeficientului de difuziune staţionară a unui trasor în faza gazoasă descrisă de relaţia (1), care se integrează cu condiţii iniţiale şi la limită , determinate de modelul de injectare al acestuia :

Pentru stratul mobil parţial înecat, avînd în vedere

$$\frac{w_g}{\varepsilon_g}\frac{\partial c}{\partial z} = (D+D_l)\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + (D+Dr)\left(\frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right) \qquad (1)$$

activitatea intensă a acestuia, se poate considera egalitatea coeficientului de dispersie axială şi radială cu cel de amestecare (difuziune) turbulentă ($D_l = Dr = D_{ef} = \sqrt{D_l \cdot Dr}$).

Consideraţii similare sînt întîlnite frecvent în cazul proceselor de fluidizare.

Dacă introducerea trasorului dispersabil în faza gazoasă se face în centrul stratului mobil printr-un tub cu diametrul mic ($d / D \to 0$) , atunci condiţiile integrării ecuaţiei (1) sînt exprimate prin relaţiile (2), (3), (4).

$$z = 0 \qquad r = 0 \qquad c = c_0 \qquad (2)$$

$$z > 0 \qquad r = R \qquad c = 0 \qquad (3)$$

$$z > 0 \qquad r = 0 \qquad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \qquad (4)$$

Cu aceste condiţii, valabile îndeosebi în apropierea punctului de injectare a trasorului, soluţia ecuaţiei (1) este dată de expresia (5):

$$\frac{c}{c_0} = \frac{w_g R}{4\varepsilon_g D_{ef} \left[\left(\frac{r}{R}\right)^2 + \left(\frac{z}{R}\right)^2 \right]^{1/2}} \cdot$$

$$\exp\left\{ - \frac{w_g R}{2\varepsilon_g D_{ef}} \left[- \frac{z}{R} + \left(\left(\frac{r}{R}\right)^2 + \left(\frac{z}{R}\right)^2 \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (5)$$

Pentru puncte situate în centrul stratului ($r = 0$), relaţia (5) se simplifică la forma (6), din care rezultă posibilitatea determinării coeficientului de difuziune turbulentă prin determinarea pantei dependentei $\frac{c}{c_0}$ vs $\frac{R}{z}$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{w_g R}{4\varepsilon_g D_{ef}} \cdot \frac{R}{Z} \quad (6)$$

Fracţia de gaz a stratului mobil parţial înecat

Cercetarea experimentală efectuată de Balabekov şi colaboratorii [8,9] conduce la concluzia că această mărime este independentă de densitatea de stropire cu lichid, fiind determinată de aceleaşi mărimi, care determină şi viteza minimă de mobilitate.

Se propune pentru calcul relaţia (7)

$$\varepsilon_g = 1,16\,\varepsilon_0 \left(\frac{w_g}{w_{g\min}} \right)^{0,33} \quad (7)$$

Concluzii asemănătoare rezultă şi din analiza rezultatelor publicate de Mosao, Tabei şi Murata, prezentate în [1]. S-a constatat, experimental, că afară de viteza fictivă a gazului (w_g) fracţia de gaz a stratului mai este influenţată de tensiunea superficială a fazei lichide (τ_l), de densitatea fazei lichide (ρ_l) şi mărimea umpluturii mobile (d_p), astfel încît rezulatele experimentale au fost bine corelate de relaţia criterială:

$$\varepsilon_g = 0,19\, We_g^{0,11}\, Fr_g^{0,22} \quad (8)$$

în care criteriile Weber şi Froude sînt exprimate prin :

$$We_g = d_p^2\, w_g\, \rho_l / \tau_l \qquad Fr_g = w_g^2 / (g \cdot d_p)^{0,5}$$

Este posibil să se obţină teoretic fracţia de gaz a stratului din umplutură mobilă prin modelarea stochastică a curgerii, utilizînd metoda folosită în [10] pentru fracţia de lichid.

Modelul stochastic de curgere corespunde deplasării elementului de gaz conform unui proces discontinuu de tip Kolmogarov cu trei stări şi anume: deplasare în sensul curgerii, deplasare perpendiculară pe direcţia curgerii, respectiv deplasare opusă curgerii.

Observaţiile asupra curgerii gazului prin strat permit a considera un model global de deplasare totală. In consecinţă probabilitatea de tranziţie (de la procesul i la j) p_{ij}, i=1, 3; j=1, 3, trebuie să reflecte tendinţa puternică a elementului de a urma un proces de tip 1 (deplasare în sensul curgerii).

Astfel pentru matricea probabilităţilor de trecere exprimată prin (9) se obţin, procedînd ca în [10], ecuaţiile (în transformare Laplace), ce descriu evoluţia în probabilitate a elementului de gaz exprimate prin relaţiile (10), (11).

$$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,96 & 0,03 & 0,01 \\ 0,89 & 0,1 & 0,01 \\ 0,98 & 0,015 & 0,005 \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$\frac{dP_1(x,s)}{dx} = \left[-(s+0,04) + \frac{0,027}{s+0,9} \right] P_1(x,s) + \left(0,98 + \frac{0,0089}{s+0,9} \right) P_3(x,s) \quad (10)$$

$$\frac{dP_3(x,s)}{dx} = \left[(s+0,04) + \frac{0,00015}{s+0,9} \right] P_3(x,s) - \left(0,01 + \frac{0,0003}{s+0,9} \right) P_1(x,s) \quad (11)$$

Pentru rezolvarea sistemului de ecuaţii (10), (11) se foloseşte condiţia : $p_1(o, s) = p_3(H_d, s) = 0$, care corespunde fizic faptului că elementul intrat în strat nu se găseşte în această poziţie la timpi pozitivi $p_1(o, s) = 0$, iar atunci cînd atinge limita stratului este imposibilă reîntoarcerea acestuia printr-un proces de tip 3 $p_3(H_d, s) = 0$.

Operînd în continuare ca în [10] se obţine pentru timpul mediu de staţionare în strat a gazului expresia:

$$\tau_{mg} = \frac{2,115\, H_d^e + \left(0,0504\, H_d^e - 0,14 \right) e^{-0,98\, H_d^e}}{0,9 - 0,01\, e^{-0,98\, H_d^e}} +$$

$$+\frac{\left(0{,}0008\ H_d^e + 0{,}0269\right) \cdot e^{-H_d^e}}{0{,}9 - 0{,}01\ e^{-0{,}98\ H_d^e}} \qquad (12)$$

unde H_d^e reprezintă înălţimea stratului ,mobil exprimată în unităţi convenţionale, corespunzătoare alegerii vitezei de deplasare a elementului prin strat la valoarea v_x = 1 u.c/s/. In acest caz viteza de deplasare a elementului de gaz este influenţată de parametri de operare.

In consecinţă şi raportul H_d^e / H_d, notat în cele ce urmează prin *f*, depinde tot de parametrii de operare. Se obţine astfel pentru fracţia de gaz din strat relaţia:

$$\varepsilon_g = \frac{w_g \left[\ 2{,}115f + \left(\ 0{,}0504f - \frac{0{,}14}{H_d}\right) e^{-0{,}98fH_d}}{\left(0{,}9 - 0{,}01e^{-0{,}98fH_d}\right)} +$$

$$+\frac{\left(0{,}0008f + \frac{0{,}0269}{H_d}\right) e^{-fH_d}}{\left(\ 0{,}9 - e^{-0{,}98fH_d}\right)} \qquad (13)$$

care pentru valori ale $H_d < 0{,}6$ m şi $f < 0{,}5$ (situaţie frecventă) devine:

$$\varepsilon_g = w_g \left(\ 2{,}48\ f - \frac{0{,}114}{H_d}\right) \qquad (14)$$

Determinarea dependenţei mărimii f de parametrii de operare, pentru sistemul aer-apă, s-a făcut pe baza cercetării experimentale, utilizînd un plan factorial cu patru parametri(H_0, w_g, q_{vl}, ρ_p).

Instalaţia experimentală şi modul de lucru

Instalaţia experimentală utilizată pentru studiul dependenţei fracţiei de gaz şi a coeficientului de difuzie efectivă de parametri de operare este prezentată în detaliu în [1] şi [10]. Schema prezentată în figura 1 evidenţiază principiul metodei experimentale, folosite în determinarea coeficientului de difuziune efectivă.

Operarea instalaţiei pentru determinarea fracţiei de gaz constă în aducerea acesteia în stare hidrodinamică staţionară urmată de măsurarea înălţimii stratului mobil (H_d) şi de determinarea conţinutului de lichid al stratului

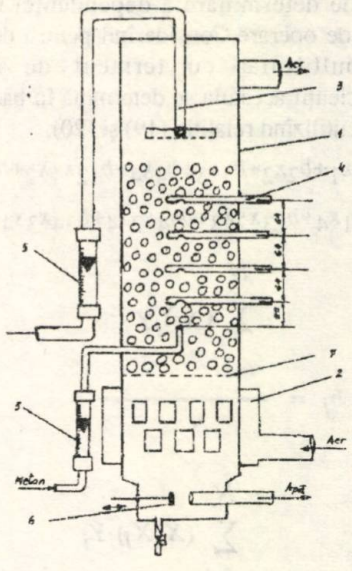


Fig. 1. Schema instalaţiei experimentale : *1*-coloană;*2*-distribuitor gaz;*3*-distribuitor lichid;*4*-ştuţ probă gaz;*5*-rotametru; *6*-dispozitiv blocare;*7*-grătar

(R_l), prin metoda opririi bruşte a alimentării cu gaz şi lichid [1].

Atunci cînd se urmăreşte determinarea experimentală a coeficientului de amestecare efectivă a gazului în strat, după aducerea instalaţiei în stare hidrodinamică staţionară, se introduce cu debit constant, prin rotametrul *(5)*, metan şi se măsoară apoi concentraţia acestuia în aerul colectat prin sondele de probă (*4*).

Pentru determinarea concentraţiei metanului în probele colectate s-a folosit un cromatograf tip G C H.3 - R.D.G.

Sondele pentru probe şi tubul de injectare a trasorului au fost aliniate în centrul coloanei de lucru la distanţele specificate în figura 1. Fluidele de lucru utilizate au fost aerul şi apa

Rezultate experimentale şi interpretarea lor

Valorificarea rezultatelor experimentale primare în scopul obţinerii fracţiei de gaz a stratului s-a făcut cu relaţiile (15),(16),(17):

$$\varepsilon_l = \frac{R_l}{S_{col}\ H_d} \qquad (15)$$

$$\varepsilon_s = \frac{n\ \pi\ d_p^3}{6\ S_{col}\ H_d} \qquad (16)$$

$$\varepsilon_g = 1 - \varepsilon_s - \varepsilon_l \qquad (17)$$

Tabelul 1 conţine o parte a rezultatelor experimentale obţinute în cazul a trei tipuri diferite de umpluturi.

Tabelul 2 prezintă valorile parametrilor folosite în planul

factorial de determinare a dependenţei mărimii f de parametri de operare.Considerînd pentru dependenţă un model multiliniar cu termeni de interacţiune (18), coeficienţii acestuia se determină în baza datelor din tabelul (3), utilizînd relaţiile (19) şi (20).

$$f = b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_4x_4+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+ +b_{14}x_1x_4+b_{23}x_2x_3+b_{24}x_2x_4+b_{34}x_3x_4 \quad (18)$$

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^{N} (X_j)_i Y_i}{N} \quad (19)$$

$$b_{kj} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (X_k X_j)_i Y_i}{N} \quad (20)$$

In baza datelor pentru experienţele replicate în centrul planului(tabelul 4) se elimină ca nesemnificativi coeficienţii $b_3, b_4, b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34}$, astfel încît în mărimi dimensionale se obţine pentru f relaţia (21), iar pentr ε_g relaţia (22)

$$f = 0,713 - 0,106\, w_g - 0,97\, H_O \quad (21)$$

$$\varepsilon_g = w_g\left(1,763 - 0,263\, w_g - 2,41 H_O - \frac{0,144}{H_d}\right) \quad (22)$$

Figura 2 prezintă comparativ dependenţa fracţiei de gaz de viteza gazului şi de alţi parametri de operare stabilită experimental, conform relaţiei(22) respectiv conform relaţiei(23).Relaţia (23) a fost stabilită prin analogie cu relaţia (8) propusă în (10).

$$\varepsilon_g = 0,16\psi\, We_g^{-0,5}\, Fr_g^{0,11\ 0,22} \quad (23)$$

Tabelul 1

FRACŢIA DE SOLID, LICHID SI GAZ DIN STRATUL MOBIL PARŢIAL INECAT

Nr. crt.	w_g, m/s	q_{vl}, m^3/m^2s	H_d, cm	ρ_p, kg/m^3	ε_s, m^3/m^3	ε_l, m^3/m^3	ε_g m^3/m^3
bile polietilenă $H_0 = 0,17$ m; $d_p = 0,02$ m; $\psi = 1$; n = 430 buc.							
1.	1	0,0007	17	215	0,606	0,023	0,371
2.	2	0,0007	19,5	215	0,528	0,0228	0,449
3.	2,9	0,0007	24,5	215	0,421	0,0224	0,557
4.	1	0,0016	17	215	0,606	0,0377	0,356
5.	2	0,0016	21	215	0,491	0,0373	0,471
6.	2,9	0,0016	27,5	215	0,375	0,0366	0,588
7.	1	0,0029	17	215	0,606	0,0533	0,341
8.	2	0,0029	25,5	215	0,404	0,0518	0,544
9.	2,9	0,0029	32	215	0,310	0,0509	0,638
cilindri PVC 12 x 12 xl ; H_0 12 cm; $\psi = 0,873$; n = 800 buc.							
10.	1,7	0,001	13	480	0,488	0,0402	0,477
11.	2,8	0,001	21,5	480	0,295	0,0389	0,667
12.	1,7	0,0018	13	480	0,488	0,0573	0,545
13.	2,8	0,0018	25	480	0,253	0,0546	0,662
14.	1,7	0,0033	14,5	480	0,422	0,082	0,496
15.	2,8	0,0033	32	480	0,191	0,077	0,732
bile polistiren : $H_0 = 27$ cm ; $d_p = 0,027$ m ; $\psi = 1$; $n = 280$							
16.	1,7	0,0031	29	330	0,596	0,048	0,360
17.	2,8	0,0031	43	330	0,401	0,045	0,554
18.	1,7	0,0047	32	330	0,540	0,057	0,403
19.	2,8	0,0047	46	330	0,376	0,059	0,565
20.	1,7	0,0063	35	330	0,494	0,069	0,437
21.	2,8	0,0063	48	330	0,360	0,067	0,573
22.	1,7	0,0079	37	330	0,467	0,079	0,453
23.	2,8	0,0079	50	330	0,346	0,076	0,578

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR PENTRU PLANUL FACTORIAL

Nivel Parametru	-	0	+	Variaţie	Parametru adimensionalizat
H_o	0,1	0,2	0,3	$\Delta H_o = 0,1$	$x_1 = \frac{H_o - H_o^o}{\Delta H_o}$
W_g	1,5	2	2,5	$\Delta w_g = 0,5$	$x_2 = \frac{w_g - w_g^o}{\Delta w_g}$
$q_{v,1}$	0,006	0,009	0,012	$\Delta q_{v,1} = 0,003$	$x_3 = \frac{q_{v,1} - q_{v,1o}}{\Delta q_{v,1}}$
ρ_p	170	255	340	$\Delta \rho_p = 85$	$x_4 = \frac{\rho_p - \rho_p^o}{\Delta \rho_p}$

Tabelul 3

VALORILE MĂRIMII *f* PENTRU NIVELELE PARAMETRILOR ADIMENSIONALI

Nr. crt.	Valori naturale				Valori adimensionalizate											Valoare
	H_o	w_g	q_{vl}	ρ_p	x_o	x_1	x_2	x_3	x_4	x_1x_2	x_1x_3	x_1x_4	x_2x_3	x_2x_4	x_3x_4	f
1.	0,1	1,5	0,006	170	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,475
2.	0,3	1,5	0,006	170	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	0,255
3.	0,1	2,5	0,006	170	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	0,345
4.	0,3	2,5	0,006	170	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	0,184
5.	0,1	1,5	0,012	170	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	0,415
6.	0,3	1,5	0,012	170	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	0,214
7.	0,1	2,5	0,012	170	+1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	0,297
8.	0,3	2,5	0,012	170	+1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	0,167
9.	0,1	1,5	0,006	340	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	0,577
10.	0,3	1,5	0,006	340	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	0,274
11.	0,1	2,5	0,006	340	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	0,375
12.	0,3	2,5	0,006	340	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	0,195
13.	0,1	1,5	0,012	340	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	0,438
14.	0,3	1,5	0,012	340	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	0,237
15.	0,1	2,5	0,012	340	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	0,310
16.	0,3	2,5	0.012	340	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,161

Tabelul 4

VALORI ALE MĂRIMII *f* IN CENTRUL PLANULUI FACTORIAL

Nr. crt	d_p	ρ_p	$q_{v,1}$	H_o	H_d	εg	*f*
	m	kg/m^3	m^3/m^{2}s	m	m	m^3/m^3	-
1.	0,0125	255	0,009	0,2	0,362	0,572	0,242
2.	0,025	255	0,009	0,2	0,326	0,572	0,256
3.	0,0375	255	0,009	0,2	0,303	0,572	0,266

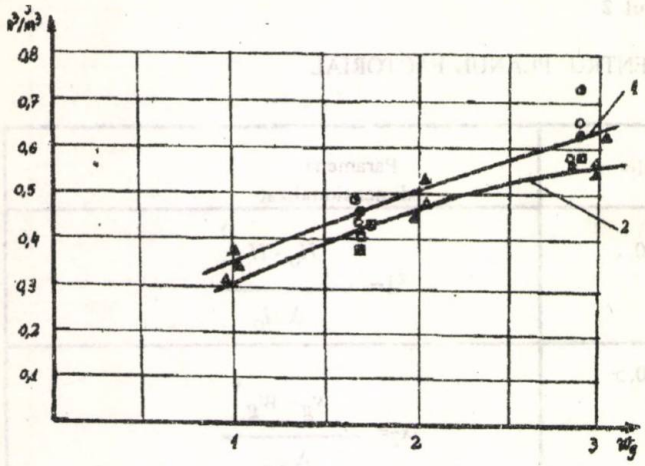


Fig. 2. Variaţia fracţiei de gaz cu viteza gazului:
▲, Δ, ▲ - H_0=0, 17m, q_{vl}=0, 0007-0, 0028 m^3/m^2s, ρ_p=215 kg/m^3, d_p=0, 02m, bile polietilenă ; ●, O, ◐ - H_0 = 0, 12, q_{vl} = 0, 001-0, 0033m^3/m^2s ,ρ_p 430 kg/m^3, cilindri PVC 12x12x1 ■, □, ◨, - H_0=0, 27m, q_{vl} =0, 0031-0, 0079 m^3/m^2s, d_p = 0, 027m, bile polistiren; *1*-relaţia (23) ; *2*- relaţia(22) pentru H_0= 0, 27m

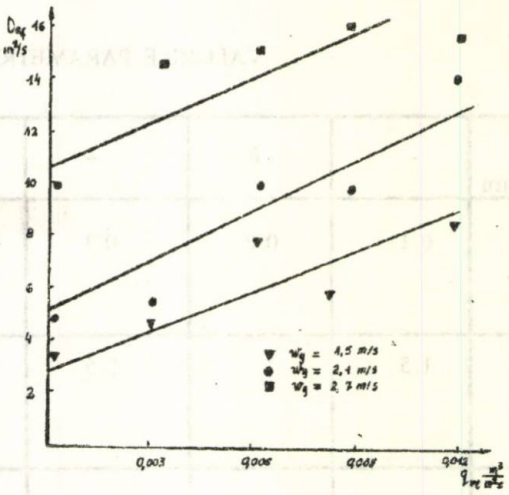


Fig. 3 Dependenţa coeficientului de difuziune turbulentă de densitatea de stropire a stratului (bile polistiren, H_0 = 0, 4m, ρ_p=330kg/m^3, d_p=0, 027m)

Se constată din cele prezentate că fracţia de gaz a stratului mobil parţial înecat este influenţată în mod determinant de viteza fictivă a gazului .Este de aşteptat şi influenţa proprietăţilor fazei lichide(densitate ; tensiune superficială) asupra acestei mărimi..

Acest fapt este sugerat şi de concordanţa dintre rezultatele experimentale şi cele calculate pentru ε_g cu relaţia (23).

Pentru valorificarea măsurătorilor experimentale de dispersare a trasorului gazos în stratul de umplutură mobilă s-a calculat panta dependentei $\frac{c}{c_0}$ funcţie de R/z prin metoda celor mai mici pătrate. Tabelul 5 prezintă rezultatele primare şi cele prelucrate obţinute pentru un strat mobil de bile din polistiren (d_p = 0, 027m; ρ_p=330 kg/m^3) cu înălţimea iniţială de 0, 4m.

Se constată valori foarte mari pentru coeficientul de difuziune turbulentă.

Aşa cum rezultă din figura 3 acest coeficient creşte atît cu creşterea densităţii de stropire cu lichid, cît şi cu viteza fictivă a gazului.

Tabelul 5

DETERMINAREA COEFICIENTULUI DE AMESTECARE TURBULENTĂ A GAZULUI

Nr. crt.	w_g m/s	q_{vl} m^3/m^2s	H_d m	$\frac{c}{c_0}$ -	$\frac{R}{Z}$ -	$\frac{c}{c_0}\cdot\frac{R}{Z}$ -	m -	ε_g, m^3/m^3	P_{em} -	P_e -	D_{ef} m^2/s
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,5		0,40	0,086	3,63	0,312	0,017		0,068		3,47
2	1,5		0,40	0,055	0,93	0,051					
3	1,5	0	0,40	0,037	0,53	0,019		0,508		0,34	
4	1,5		0,040	0,017	0,37	0,0063					
1	2,1		0,46	0,053	3,63	0,192	0,015		0,06		
2	2,1		0,46	0,036	0,93	0,033					
3	2,1	0	0,46	0,030	0,53	0,016		0,582		0,345	4,81
4	2,1		0,46	0,018	0,37	0,006					
1	2,7		0,52	0,041	3,63	0,149	0,0086		0,034		
2	2,7		0,52	0,023	0,93	0,022					
3	2,7	0	0,52	0,016	0,53	0,0085		0,64		0,221	9,92
4	2,7		0,52	0,019	0,37	0,0033					

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,5	0,0031	0,40	0,065	3,63	0,236	0,014		0,056		
2	1,5		0,40	0,036	0,93	0,033					
3	1,5		0,40	0,022	0,53	0,012		0,508		0,28	4,21
4	1,5		0,40	0,015	0,37	0,005					
1	2,1	0,0031	0,56	0,062	3,63	0,224	0,014		0,055		
2	2,1		0,56	0,027	0,93	0,025					5,25
3	2,1		0,56	0,0208	0,53	0,011		0,582		0,385	
4	2,1		0,56	0,0126	0,37	0,0047					
1	2,7	0,0031	0,85	0,028	3,63	0,1012	0,0058		0,023		
2	2,7		0,85	0,017	0,93	0,0158					14,67
3	2,7		0,85	0,010	0,53	0,0053		0,64		0,244	
4	2,7		0,85	0,075	0,37	0,0028					
1	1,5	0,0062	0,40	0,0490	3,63	0,177	0,0064		0,026		
2	1,5		0,40	0,036	0,93	0,033					7,8
3	1,5		0,40	0,032	0,53	0,017		0,508		0,13	
4	1,5		0,40	0,023	0,37	0,0085					
1	2,1	0,0062	0,58	0,035	3,63	0,127	0,007		0,028		
2	2,1		0,58	0,023	0,93	0,022					10,2
3	2,1		0,58	0,012	0,53	0,0064		0,582		0,203	
4	2,1		0,58	0,010	0,37	0,0037					
1	2,7	0,0062	0,98	0,018	3,63	0,0654	0,0053		0,022		
2	2,7		0,98	0,013	0,93	0,0121					
3	2,7		0,98	0,0064	0,53	0,0034					15,31
4	2,7		0,98	0,0051	0,37	0,0019		0,64		0,269	
1	1,5	0,0093	0,41	0,049	3,63	0,178	0,0105		0,042		
2	1,5		0,41	0,027	0,93	0,025					
3	1,5		0,41	0,017	0,53	0,009					5,46
4	1,5		0,41	0,012	0,37	0,0045		0,508		0,215	
1	2,1	0,093	0,64	0,032	3,63	0,116	0,0072		0,029		
2	2,1		0,64	0,118	0,93	0,017					
3	2,1		0,64	0,009	0,53	0,0048		0,582		0,232	9,93
4	2,1		0,64	0,006	0,37	0,0022					

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,50	0,0124	0,45	0,067	0,63	0,243	0.0165		0,0625		
2	1,5		0,45	0,034	0,93	0,032					
3	1,5		0,45	0,018	0,53	0,98		0,508		0,35	3,68
4	1,5		0,45	0,012	0,37	0,0044					
1	2,1	0,0124	0,59	0,024	3,63	0,0871	0,005		0,02		
2	2,1		0,59	0,012	0,93	0,0111					14,4
3	2,1		0,59	0,009	0,53	0,0048		0,582		0,1475	
4	2,1		0,59	0,005	0,37	0,0018					
1	2,7	0,0124	1,12	0,025	3,63	0,0907	0,006		0,024		
2	2,7		1,12	0,010	0,93	0,0093					
3	2,7		1,12	0,006	0,53	0,0032		0,64		0,337	14,04
4	2,7		1,12	0,005	0,37	0,0018					

Acest rezultat este real avînd în vedere faptul că odată cu creşterea densităţii de stropire cu lichid, sau a vitezei gazului activitatea stratului mobil creşte. In această situaţie ca urmare a mişcărilor mai intense ale corpurilor mobile se induce în faza gazoasă o cantitate mai mare de mişcare turbulentă.

Valorile obţinute pentru coeficientul de difuziune efectivă pot fi însă afectate de consideraţia simplificatoare conform căreia trasorul nu este absorbit în strat. Totuşi ele permit a afirma sigur că gazul are prin stratul mobil o curgere puternic turbulentă.

Concluzii

Pentru stratul mobil parţial înecat fracţia de gaz este influenţată puternic de viteza fictivă a gazului..

Cercetarea experimentală a dispersării metanului în faza gazoasă din strat arată că aceasta are o curgere puternic turbulentă.

Valorile coeficienţilor de difuziune turbulentă depind de parametrii, care modifică activitatea stratului mobil.

Notaţii

c - concentraţia locală a trasorului, k moli/m^3;

c_0 -concentraţia la injectoare a trasorului, kmoli//m^3

D - coeficient de difuziune moleculară, m^2/s;

$D_{l,r}$ - coeficient de difuziune longitudinală, respectiv radială, m^2/s;

D_{ef} - coeficient de difuziune turbulentă, m^2/s;

d_p - diametrul corpurilor de umplere, m;

g - acceleraţia gravitaţională, m/s^2;

H_0 - înălţime strat fix, m;

H_d - înălţime strat mobil, m;

n - număr de corpuri din strat, buc;

r - coordonată radială, m;

R - raza coloanei cu umplutură mobilă, m;

R_l - reţinerea de lichid în strat, m^3;

S_{col} - secţiunea de curgere a coloanei, m^2;

z - coordonată longitudinală, m;

w_g - viteza fictivă a gazului, m/s;

$w_{g\,min}$ - viteza minimă de mobilitate, m/s ;

$q_{v,l}$ - densitatea de stropire cu lichid, m^3/m^2/s ;

$s(l)$ - fracţia de solid(lichid) din strat, m^3/m^3 strat ;

g - fracţia de gaz din strat, m^3/m^3 strat;

ρ_l - densitatea lichidului.kg/m^3 ;

ρ_p - densitatea corpurilor de umplere, kg/m^3;

τ_l - tensiunea superficială a lichidului, N/m ;

ψ - factor de formă al umpluturii;

Bibliografie

1. DOBRE, T, A., "Transfer de masă gaz - lichid în utilaje de înaltă eficacitate " - teză de doctorat - IPB, 1985
2. RAMM, V.M., " Absorbţia gazelor, I, Ed.Himia, Moscova, 1982.
3. CHEN, B., şi DOUGLAS, W.J.M., Can.J.Chem.Eng., 47, nr.2, 1969, p.113
4. KOVALI, A.J., BESPALOV, V. A., şi KULESOV, G.O., Him.Tehnol., 9, nr.2, 1975, 0.314.
5. KOVALI, A.J., BESPALOV, V.A., KULESOV, G., O, şi JUKOV, A., O, Teor.Osnovî. Him.Tehnol., 9, nr.6, 1975, p.887
6. JUKOV, A.P., BESPALOV, A.V., KULESOV, O.G., şi KOVALI, J.A., Teor.Osnovî.Him.Tehnol., 9, nr.3, 1977, p.449
7. FLOAREA, O. şi DOBRE, T, Rev.Chim., Bucureşti, 36, nr.11 1985, p.1021
8. BALABEKOV, S.O., ROMANKOV, P.G., TARAT, I.A., şi MIHALEV, F.M., J.Pricl.Him, 7, 1969, p.1540.
9. BALABEKOV, S.O., ROMANKOV, P.G., TARAT, I.A., şi MIHALEV, F.M., J.Pricl.Him., 1971, p.1061.
10. FLOAREA, O, şi DOBRE, T., Rev.Chim. (Bucureşti), 35, nr.9, 1986, p.867

Intrat în redacţie : 10 XII 1987

MARIA GAVRILESCU
VASILE EFIMOV
RODICA - VIORICA ROMAN

Aspecte privind separarea în cîmp centrifugal a lichidelor de biosinteză

C.Z. : 66.066.4

The paper studied the possibility of separating the cellular mass from the antibiotics biosynthesis liquids, by settling it in a centrifugal field.
The laboratory experiments used a tubular centrifuge, where 3 biosynthesis liquid types were tested, these 3 types being obtained by cultivation, based on a Romanian process of the rifamicin-B, terrafungine and penicillin producing microorganisms.
By determing the physical characteristics of these culture media and using some proper mathematical relations, the separation condions and the number of separation steps necessary to assure an antibiotic yield in excess of 90% were established.

Aspecte generale

Procesele biotehnologice cuprind două stadii : fermentaţia şi procesele ulterioare de prelucrare formate din concentrarea produsului, separarea şi purificarea. In general, produsul util, ce se formează în timpul fermentaţiei, se află în concentraţie scăzută într-un amestec format din lichid şi constituenţi solizi ai substratului, fiind mai mult sau mai puţin legat de corpul celular al microorganismului producător. Concentrarea, izolarea şi purificarea produsului util trebuie să facă faţă următoarelor cerinţe :

- prelucrarea continuă a unor şarje mari ;
- tratamente nondistructive pentru produsul util;
- asigurarea unor condiţii de lucru sterile, necesare evitării infecţiilor;
- productivitate ridicată şi costuri scăzute.

In scopul separării din lichidele de biosinteză a masei miceliene se utilizează în mod frecvent filtrele presă şi filtrele rotative cu vid [1,2].

Folosirea acestora necesită şi prezenţa unor suporturi filtrante textile şi a unor cuşe din adjuvanţi a căror suprafaţă activă trebuie periodic regenerată.

Inconvenientele, care apar în cazul unor astfel de separări, sînt legate de următoarele aspecte:

- procese discontinue sau semi continue;
- consum mare de forţă de muncă;
- timpi mari de operare;
- randamente scăzute.

Tehnologiile actuale utilizează tot mai mult pentru îndepărtarea masei miceliene din lichidele de biosinteză separările în cîmp centrifugal, care, dacă sînt conduse în condiţii bine stabilite beneficiind şi de utilajele adecvate, rezolvă într-o manieră foarte convenabilă sub toate aspectele această problemă dificilă a separării.

Sub acţiunea forţei centrifuge separarea se realizează fie după principiul sedimentării, fie după principiul filtrării, prezentînd următoarele avantaje:

- eficienţă ridicată;
- instalaţii simple şi montare uşoară;
- spaţiu restrîns de funcţionare;
- operaţii continue.

Alegerea utilajului, ce urmează să fie folosit industrial, avînd garanţia eficienţei acestuia, se face începînd cu un studiu documentar şi practic de laborator, în urma căruia se obţin o serie de date absolut necesare scopului propus, elaborîndu-se un model matematic real al procesului, ce are loc în echipament în vederea unei transpuneri la scară corecte.

Ing.MARIA GAVRILESCU, ing. VASILE EFIMOV şi ing. RODICA - VIORICA ROMAN, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice - Iaşi.

Consideraţii teoretice asupra separării în cîmp centrifugal

Analiza sedimentării prin centrifugare se face de regulă pe o centrifugă tubulară simplă, care constă dintr-un tub vertical cu un raport L/D mare, ce se roteşte la viteze apreciabile în jurul axei sale (fig.1).

Suspensia este introdusă pe la partea inferioară, curgerea este în principal axială cu excepţia ariei imediat adiacente la intrare şi la ieşire. Raza suprafeţei suspensiei r_1 este determinată de distanţa faţă de axa centrifugei a orificiului de evacuare.

Se consideră că la baza tubului, particulele solide, care intră cu lichidul, au o distribuţie uniformă între raza r_1 şi raza r_2, care reprezintă distanţa de la axul centrifugei pînă la peretele vertical.

Eficienţa separării este afectată în principal de comportarea celor mai mici particule din sistem. In descrierea mişcării acestora se consideră valabilă legea lui Stockes (mişcarea are loc în regiunea rezistenţei vîscoase).

Expresiile timpului de sedimentare t şi a vitezei medii de sedimentare v_{sed} [3] sînt :

$$t = \frac{\ln (r_2/r_1)}{\frac{1}{18} \cdot dp^2 \quad \frac{\rho s - \rho}{\eta} \omega^2} \qquad (1)$$

$$v_{sed} = \frac{r_2 - r_1}{t} = \frac{1}{18} dp^2 \frac{\rho s - \rho}{\eta} \omega^2 R \qquad (2)$$

unde:

d_p - diametrul particulei solide, m;

ρ_s - densitatea particulelor solide, kg/m^3;

ρ - densitatea suspensiei, kg/m^3;

η - viscozitatea dinamică a suspensiei, Pa . s;

ω - viteza unghiulară de rotaţie, radiani,

$$\left(\omega = \frac{2\pi n}{60} \right) ;$$

R - raza medie logaritmică :

$$R = \frac{r_2 - r_1}{\ln (r_2/r_1)} \qquad (3)$$

Particula solidă, care se mişcă ascendent cu lichidul, este supusă forţei centrifuge şi urmează o traiectorie spre exterior, viteza sa într-un punct oarecare de înălţime z şi rază r avînd două componente una particulară (viteza radială) şi alta paralelă (viteza axială) faţă de axul de rotaţie al centrifugei.

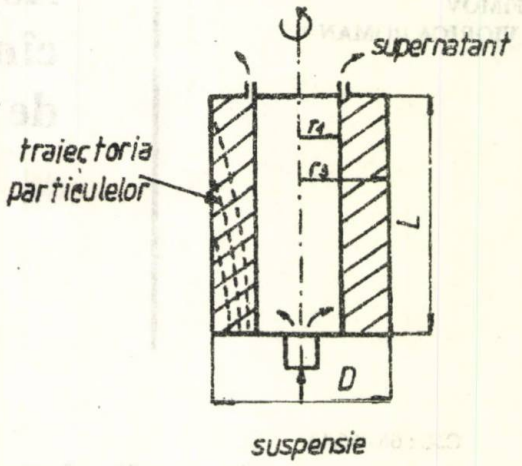


Fig.1 Schema unei centrifuge tubulare simple

Conform [4] expresiile acestor două componente sînt :

-componenta radială :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\Delta\rho x 2.r\omega 2}{18\eta} \qquad (4)$$

- componenta axială :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{Q}{\pi (r_2^2 - r_1^2)} \qquad (5)$$

în care:

r - este poziţia radială a unei particule de mărime x, m;

t - intervalul de timp, în care particula este supusă acceleraţiei centrifugale, s;

$\Delta\rho$ - diferenţa de densitate între solid şi lichid, kg/m^3;

ω - viteza unghiulară de rotaţie, rad.;

η - viscozitatea dinamică a suspensiei, Pa.s;

z - poziţia axială a particulei solide de mărime x, m;

Q - debitul volumic de suspensie, m^3/s;

Aceste relaţii sînt adevărate în cazul următoarelor consideraţii [4]:

- interacţiile dintre particulele solide sînt neglijate;
- particulele solide au o mişcare continuă şi accelerată de la raze mai mici la raze mai mari ;
- profilul vitezelor particulelor solide în suspensia supusă centrifugării este uniform.

Integrînd ecuaţia (4) şi ecuaţia (5) între limitele $r = r_2$ la $z=L$ şi $r=r$ la $z=0$ se determină cea mai mică rază, la care începe sedimentarea unei particule de mărime x.

$$\ln (r_2/r) = \frac{K \cdot x^2 \cdot L \cdot \pi (r_2^2 - r_1^2)}{Q} \qquad (6)$$

în care: K - constantă de sedimentare

$$K = \frac{\Delta\rho\omega^2}{18\eta}, \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \qquad (7)$$

Limita de separare, adică mărimea maximă a particulei, care poate oricînd avea şansa de a pleca împreună cu fluidul, se poate determina cu ajutorul ecuaţiei (6) în care $r=r_1$: [4]

$$x_{max} = \left[\frac{Q \ln (r_2 / r_1)}{K\pi L (r_2^2 - r_1^2)} \right]^{1/2} \text{ m} \qquad (8)$$

Valoarea gradului de eficienţă a separării, $G(x)$, pentru o particulă solidă de mărime x poate fi calculată cu relaţia : [4].

$$G(x) = \frac{r_2^2 - r^2}{r_2^2 - r_1^2} \qquad (9)$$

Din ecuaţia (6)

$$r = r_2 \exp \left(- K \frac{L\pi (r_2^2 - r_1^2)}{Q} x^2 \right) \qquad (10)$$

deci:

$$G(x) = \frac{r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \left[1 - \exp (-2KK_2 x^2) \right] \qquad (11)$$

în care : K_2 - constantă ce ţine seama de geometria particulară a unei centrifuge şi debitul volumic.

$$K_2 = \frac{L\pi (r_2^2 - r_1^2)}{Q} = \frac{V}{Q} \text{ , s} \qquad (12)$$

unde: V - volumul ocupat de suspensie în centrifugă, m^3
Ecuaţia (11) este valabilă pentru $0 \le x \le x_{max}$, pentru $x \ge x_{max}$ eficienţa separării este 100% deci G(x)=1.

Reprezentînd grafic ecuaţia (11) se obţine o curbă tipică în formă de S.Un parametru important, care derivă din ecuaţia(11), este mărimea echiprobabilă x_{50}, care se poate determina făcînd $G(x) = 0,5$ sau cu relaţia : [4]

$$x^2_{50} = \left[\frac{Q}{2\pi LK} \right] \left[\frac{1}{r_2^2 - r_1^2} \right] \ln \left[\frac{2r_2^2}{r_2^2 + r_1^2} \right] \qquad (13)$$

Utilizat pe larg în cadrul sedimentării centrifugale, încă de la prima lui dezvoltare de către Ambler în 1952, [4], conceptul Sigma reprezintă o relaţie simplificată dintre performanţa maşinii (exprimată în termeni x_{50}), debitul total de curgere Q şi un indice al maşinii centrifuge.

Mărimea echiprobabilă x_{50} este reprezentată prin viteza finală de sedimentare, Vg, în lichidul dat, sub acţiunea forţei gravitaţionale:

$$v_g = \frac{x^2_{50} \Delta \rho \cdot g}{18\eta} = K x^2_{50} \frac{g}{\omega^2} \text{ , m/s} \qquad (14)$$

unde: g - acceleraţia gravitaţională; m/s^2
Utilizînd ecuaţia (13) debitul volumic poate fi exprimat sub următoarea formă:

$$Q = 2v_g \left(\frac{\omega^2}{g} \right) \pi L \frac{r_2^2 - r_1^2}{\ln \frac{2r_2^2}{r_2^2 + r_1^2}} \qquad (15)$$

sau :

$$Q = 2v_g \cdot \Sigma \quad [4,5] \qquad (16)$$

unde :

$$\Sigma = \frac{\omega^2}{g} \pi L \frac{r_2^2 - r_1^2}{\ln \frac{2r_2^2}{r_2^2 + r_1^2}} \qquad (17)$$

" Numărul Σ " este o constantă, care conţine factori legaţi numai de centrifugă. Transpunerea corectă la scară se face pe seama unui model matematic real al procesului care are loc în echipament.
Dacă x_{50} rămîne constant, ecuaţia (15) se poate utiliza în acest scop, sub forma

$$\frac{Q_1}{\Sigma_1} = \frac{Q_2}{\Sigma_2} \qquad (18)$$

Pentru configuraţii de centrifuge diferite, nu este posibilă transpunerea la scară, de aceea rezultatele obţinute în laborator se determină pe centrifuge similare geometric şi hidrodinamic.

Partea experimentală

Experimentele au fost efectuate pe o centrifugă de tip Janetzki, asimilată unei centrifuge tubulare simple pentru care r_2=0,15m, r_1=0,13m, L=0,04m, folosindu-se lichidele de biosinteză ale oxitetraciclinei, rifamicinei B şi penicilinei G.

Au fost stabilite prin metode uzuale unele caracteristici fizice ale lichidelor de biosinteză luate în lucru, necesare ulterior pentru concretizarea relaţiilor matematice. Acestea sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICI FIZICE ALE UNOR LICHIDE DE BIOSINTEZĂ A ANTIBIOTICELOR

Caracteristica	U.M.	Rifamicină B	Oxitetraciclină	Penicilină G
Densitatea suspensiei	kg/m^3	1040 - 1050	1030 - 1040	1020
Densitatea fazei continue	kg/m^3	2460	2460	1730
Viscozitatea newtoniană	Pa.s	20	25	34
Viscozitatea fazei continue	Pa. s. 10^3	1	1	1
Conţinutul în substanţă solidă dispersată	% vol	40 - 60	60 - 80	30
Conţinutul în substanţă uscată	kg/kg	0,0769	0,098	0,030
Faza preţioasă		apoasă	apoasă	apoasă
Consistenţa		vîscoasă	vîscoasă	vîscoasă

Neexistînd condiţii corespunzătoare unor determinări exacte ale dimensiunii particulelor solide aflate în stare de suspensie în lichidele de biosinteză studiate, pentru a aprecia performanţele separării în cîmp centrifugal şi pentru a stabili condiţiile de separare pentru aceste particule pe baza unor relaţii matematice s-au determinat mai întîi, practic, timpul de sedimentare şi turaţia tamburului, la care separarea este completă, lichidul clar are transmisia maximă, deci conţine minimum de substanţe solide neseparate urmărindu-se totodată şi gradul de recuperare al antibioticului în supernatant, în ipoteza că particulele suspendate se apropie de forma sferică. In acest scop, în cuva centrifugei s-a introdus un volum bine determinat de lichid de biosinteză de concentraţie cunoscută şi care ocupă un anumit volum al cuvei şi s-a supus centrifugării la anumite turaţii în intervale de timp bine determinate. Timpul, pentru care supernatantul a prezentat transmisia maximă (determinată prin metoda colorimetrică [6]) şi volum maxim, a fost considerat timp de sedimentare, la turaţia respectivă, τ_{sed}. Cunoscînd timpul de sedimentare, cu ajutorul ecuaţiei (2) se poate calcula viteza de sedimentare, care permite mai departe determinarea dimensiunii minime a particulelor solide din lichidul de biosinteză, d_p, la care are loc sedimentarea.

Pentru caracterizarea centrifugei, pe care s-au făcut experimentările, s-au determinat în continuare, folosind relaţiile matematice prezentate, următoarele mărimi :

- debitul de alimentare, Q m^3/s ;
- numărul Sigma, Σ, m^2;
- viteza de sedimentare, v_g, m/s ;
- dimensiunea maximă a particulelor solide separate, x_{max}, m ;
- eficienţa maximă a separării, $G_{x\,max}$;
- dimensiunea echiprobabilă, x_{50}, m ;
- eficienţa separării pentru dimensiunea x_{50}, G_{x50} ;
- curba de eficienţă.

Pentru a determina randamentul de separare la o singură trecere şi numărul minim de trepte de separare s-a efectuat în laborator un set de experimentări în care lichidul de biosinteză centrifugat în condiţiile determinate pentru sedimentarea completă este analizat din punct de vedere al conţinutului în antibiotic atît în supernatant cît şi în sediment.

Rezultate şi discuţii

Calculele matematice cît şi rezultatele obţinute în urma probelor practice arată că faza grea din lichidele de biosinteză analizate sedimentează în cîmp centrifugal, iar dimensiunea maximă a particulelor, care ar mai putea trece în supernatant, este mai mică, în condiţiile de funcţionare a centrifugei, decît diametrul particulelor solide ($d_p > x_{max}$). Dimensiunea particulei, la care are loc sedimentarea a 50% din partea solidă, este mult sub dimensiunea particulei din lichidele studiate (tabelul 2).

Pentru centrifuga Janetzki, timpul de separare, respectiv viteza de sedimentare, are valori convenabile la turaţii de peste 5 000 rpm. La o creştere a turaţiei tamburului centrifugei de la 1000 rpm la 5000 rpm (deci de 5 ori), debitul de suspensie prelucrat creşte de circa 25 ori, la fel şi numărul Σ. Tabelele 2-5 prezintă datele caracteristice pentru separarea lichidelor de biosinteză ale rifamicinei B, oxitetraciclinei şi penicilinei G.

Tabelul 2

DATE CARACTERISTICE PENTRU SEPARAREA LICHIDELOR DE BIOSINTEZĂ ALE RIFAMICINEI B OXITETRACICLINEI ŞI PENICILINEI G.

Lichidul de cultură studiat	$d_p \cdot 10^6$, m	$x_{max} \cdot 10^6$, m	$x_{50} \cdot 10^6$, m	$G_{x\,max}$	G_{x50}
Rifamicină B	35	28	18,70	0,99	0,5
Oxitetraciclină	50	32	26,70	0,99	0,49
Penicilină G	105	68	46,5	0,99	0,49

Tabelul 3

DATE CARACTERISTICE LA SEPARAREA LICHIDULUI DE BIOSINTEZĂ A RIFAMICINEI B PE CENTRIFUGA DE LABORATOR JANETZKI

(R=0,15m, r_1=0,13m, L=0,004m, d_p=35.10^{-6}m)

N, rpm	$v_{sed} \cdot 10^4$, m/s	τ_{sed}	$Q \cdot 10^6$, m^{3}s	Σm^2	$v_g \cdot 10^8$, m/s	K. 10^{-6}, m^{-2}s^{-1}	K_2, s
1000	0,069	6304	0,16	7,75	1,39	0,0445	6361
2000	0,276	1576	0,64	23,00	1,39	0,1780	1590
3000	0,621	700	1,45	51,75	1,39	0,4002	702
4000	1,105	393	2,58	92,00	1,39	0,7116	395
5000	1,726	252	4,03	143,75	1,39	1,112	252

Tabelul 4

DATE CARACTERISTICE LA SEPARAREA LICHIDULUI DE BIOSINTEZĂ A OXITETRACICLINEI PE CENTRIFUGA DE LABORATOR JANETZKI

(R=0,15m, r_1=0,13m, L=0,04m, dp=50 · 10^{-6}m)

N, rpm	$v_{sed} \cdot 10^4$, m/s	τ_{sed}, s	$Q \cdot 10^6$, m^3/s	Σ, m^2	$vg.10^8$, m/s	$K \cdot 10^{-6}$, m^{-2}s^{-1}	K_2, s
1000	0,113	3849	0,18	5,81	1,55	0,0356	3910
2000	0,451	964	0,72	23,24	1,55	0,1424	977
3000	1,015	428	1,64	52,23	1,55	0,3204	429
4000	1,804	241	2,91	92,96	1,55	0,5690	242
5000	2,818	154	4,56	145,25	1,55	0,8900	154

Tabelul 5

DATE CARACTERISTICE LA SEPARAREA LICHIDULUI DE BIOSINTEZĂ A PENICILINEI G PE CENTRIFUGA DE LABORATOR JANETZKI

(R = 0,15m, r_1 = 0,13m, L = 0,04m, d_p = 105 · 10^{-6}m).

N, rpm	$V_{sed} \cdot 10^4$, m/s	τ_{sed}, s	$Q \cdot 10^6$, m^3/s	Σ, m^2	$v_g \cdot 10^8$, m/s	$K \cdot 10^{-6}$, m^{-2}s^{-1}	K_2, s
1000	0,181	2403	0,293	5,93	5,03	0,0129	2401,7
2000	0,722	602	1,169	23,72	5,03	0,0517	602,0
3000	1,610	270	2,606	53,37	5,03	0,1162	270,0
4000	2,900	150	4,691	94,88	5,03	0,2067	150,0
5000	4,830	90	7,819	148,25	5,03	0,329	90,0

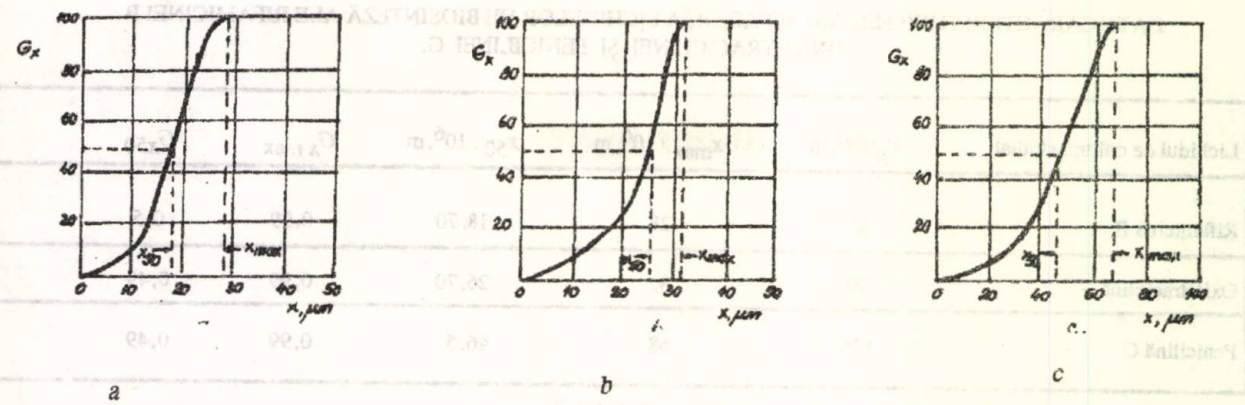


Fig. 2 Curba de eficienţă a separării lichidelor de biosinteză (pentru N=5000rpm)
a - rifamicină B; *b* - oxitetraciclină; *c* - penicilină G.

Tabelul 6

RANDAMENTE IN ANTIBIOTIC OBŢINUTE LA SEPARAREA LICHIDELOR DE BIOSINTEZĂ STUDIATE

Lichidul de biosinteză	η, % (0 treaptă)	η, % (2 trepte)	η, % (3 trepte)
Rifamicină B	65,5	85,0	93,4
Oxitetraciclină	72,31	86,83	92,10
Penicilina G	62,74	94,66	98,52

In figura 2*a, b, c* sînt prezentate curbele gradului de eficienţă a separării pentru centrifuga Janetzki în cazul lichidelor de biosinteză a rifamicinei B, oxitetraciclinei şi penicilinei G, la turaţii ale tamburului centrifugei de 5000 rpm. Deoarece $d_p > x$ max, $G(d_p)$, eficienţa separării este de 100%.

Din datele prezentate în tabelul 6 se observă că, pentru obţinerea unui randament de peste 90% (randament exprimat de cantitatea de antibiotic, ce se găseşte după separare în supernatant faţă de cantitatea de antibiotic din lichidul iniţial supus centrifugării), sînt necesare cel puţin trei centrifugări succesive.

Concluzii

In urma experimentării în laborator, pe o centrifugă Janetzki, a posibilităţii separării prin sedimentare în cîmp centrifugal a lichidelor de biosinteză a rifamicinei B, oxitetraciclinei şi penicilinei G se desprind următoarele concluzii :

1. Partea solidă componentă a lichidelor de biosinteză studiate, care constituie faza grea a acestor suspensii, sedimentează în cîmp centrifugal în anumite condiţii de exploatare a centrifugei (turaţie, timp de sedimentare).
2. Dimensiunea particulelor solide supuse centrifugării (35 µm pentru rifamicină B, 50 µm pentru oxitetraciclină şi 105 µm pentru penicilină G) este superioară dimensiunii maxime x_{max}, care ar face posibilă trecerea unor particule solide în supernatant (28 µm pentru rifamicină B, 32 µm pentru oxitetraciclină şi 68 µm pentru penicilină G).
3. Creşterea valorii vitezei de sedimentare, (în principal datorită creşterii turaţiei tamburului centrifugei) conduce la creşterea debitului de suspensie, fapt care poate fi util în alegerea utilajului de separare spre a fi rentabilă separarea prin centrifugare.
4. Pentru obţinerea unor randamente de separare superioare sînt necesare cel puţin două trepte de centrifugare.
5. Maniera de lucru în laborator pentru cele trei cazuri prezentate poate fi extinsă şi la alte lichide de biosinteză cu caracteristici asemănătoare, sau diferite în scopul testării lor în privinţa posibilităţilor de separare în cîmp centrifugal.
6. Lichidele de biosinteză testate se pretează la separarea prin centrifugare, tehnică care poate fi aplicată şi la scară mare în condiţiile alegerii unui utilaj adecvat.

Bibliografie

1. ONISCU, C., Tehnologia produselor de biosinteză, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978, p.111
2. AIBA, S., HUMPHREY, A. şi MILLIS, N., Biochemical Engineering, Ed.Academic-Press, New-York, Londra, 1973
3. JINESCU, G., Procese hidrodinamice şi utilaje specifice în industria chimică, Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti 1983, p.216
4. SVAROVSKY, L., Solid - Liquid Separation, Ed. Butterworths, Londra - Boston, 1979, p.125
5. AXELSSON H.A.C., "Centrifugation" din "Comprehensive Biotehnology ", **2**, Pergamon Press, Oxford, New-York, Toronto, Sydney, Frankfurt, 1985, p.331
6. LEALIKOV, I., Metode fizico - chimice de analiză, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1963

Intrat în redacţie : 26 XI 1990

recenzii

Studies in computer - aided modelling design and operation.**Studii privind modelarea, proiectarea şi operarea asistate de calculator.** Editori ; I.Paliai (Institute for Science Management and Informatics Budapest, Hungary) şi G.E.Veress (National Comitee for Technological Development, Budapest, Hungary). Ed. : Akadémiai Kiadó - Budapest, 1992, 2 vol.

Această lucrare este elaborată de un grup de autori, cadre didactice activînd în cadrul unor institute de învăţămînt superior tehnic din Ungaria, cu experienţă atît în domeniul teoretic cît şi în domeniul practicii industriale.

Cartea este scrisă atît pentru inginerii care lucrează efectiv în instalaţiile industriale şi sînt interesaţi în aplicarea tehnicilor de analiză şi proiectare asistate de calculator, cît şi pentru studenţii din anii superiori ai învăţămîntului universitar tehnic.

Lucrarea are două părţi ; procese unitare şi sisteme.

In prima parte autorii îşi propun să familiarizeze cititorul cu realizarea proiectării şi simulării asistate de calculator a operaţiilor unitare chimice, prezentînd tehnicile folosite în descrierea matematică a acestor operaţii unitare.

Pentru înţelegerea conţinutului cărţii este necesară o cunoaştere elementară a operaţiilor chimice şi a fenomenelor de transport. Accentul este pus pe studii de caz rezolvate folosind software-ul dezvoltat în anii 1982-1987 în cadrul proiectului CHEMSYS. Unele din programele elaborate în cadrul acestui proiect au fost încorporate în proiectul internaţional EURECHA (European Commitee for Computers in Chemical Engineering Education). Capitolul 1 al primei părţi face o introducere în problemele de proiectare privind transferul de masă şi căldură între faze. Următorul capitol se ocupă de modelarea amestecării şi aplicaţiile acesteia la reactoare şi extractoare. Capitolele 3 şi 4 fac o trecere în revistă a simulării operaţiilor unitare hidrodinamice şi a schimbătoarelor de căldură. Capitolul 5 este destinat evaporării în trepte. Capitolele 6 şi 7 se ocupă de modelarea echilibrului de faze şi proiectarea proceselor de separare la echilibru. Următoarele două capitole fac o sinteză a modelării transferului de căldură în schimbătoarele instalaţiilor de distilare. Capitolul 10 se ocupă de modelarea proceselor de uscare continue şi discontinue. Ultimul capitol al primei părţi trece în revistă simularea şi optimizarea reactoarelor chimice.

Partea a doua a lucrării se referă la cîteva aspecte importante privind metodele matematice de rezolvare a problemelor de inginerie chimică. Capitolul 1 subliniază importanţa abordării problemelor de inginerie chimică folosind teoria sistemelor. Modelarea matematică a sistemelor de inginerie chimică trebuie să fie bazată pe descrierea lor teoretică ca sisteme. Se fac referiri la teoria grafurilor cu ajutorul căreia poate fi descrisă structura unui sistem. Capitolul 2 se ocupă de aspectele moderne ale identificării modelelor funcţionale şi ale estimării parametrilor, arătînd cum poate servi analiza componentului principal la reducerea modelelor. Capitolul 3 tratează analiza structurală a reţelelor din ingineria chimică. Aplicînd teoria grafurilor şi reprezentările matriciale, acest capitol se ocupă de problemele privind schemele tehnologice. Sistemele de inginerie chimică sînt toate sisteme termodinamice dar ele se pot deosebi unele de altele prin caracteristicile lor economice. Capitolul 4 se ocupă de analiza economică a sistemelor ingineriei chimice, oferind metode de estimare a profiturilor şi a diverselor costuri. Capitolul 5 rezumă ideile de bază ale metodelor de control al procesului. Caracterul didactic al acestui capitol îl face accesibil nu numai inginerilor chimişti ci şi altor specialişti implicaţi în aplicaţii de control al proceselor. Capitolul 6 descrie sistemele de măsură, făcînd o legătură între ingineria chimică şi chimia analitică. Caracterizarea unificată a diverselor sisteme de măsură luate în discuţie în acest capitol este bazată pe descrierea lor teoretică. In capitol se subliniază rolul important al caracteristicilor de performanţă ale sistemelor de măsurători chimice în selectarea celui mai adecvat sistem de măsură pentru rezolvarea unei probleme de control concrete. Se fac referiri la cîteva programe dezvoltate în cadrul proiectului CHEMSYS cum ar fi programul REPROCHE pentru estimarea parametrilor, CAPCOS pentru calculul costurilor de capital, TACS pentru învăţarea metodelor de control, STATCHAR pentru calculul caracteristicilor statistice ale datelor măsurate.

ANGELA ŢURCANU

GHEORGHE SOARE
EMIL DANCIU

Eficienţa extinderilor de suprafaţă cu aripioare rectangulare

C.Z. : 67.01 : 66.048

The mathematical model for sizing the heat exchangers having extended surface areas must contain a relation for the calculation of the respective surface area expansion efficiency as well.
Literature references are sofisticated for rectangular fins and difficult to apply to design calculation.
This paper suggests a new theoretical relation calculating the rectangular fins efficiency, presenting at the same time the advantage of simplicity and direct utility to sizing the heat exchangers provided with rectangular fins.
The suggested relation is compared to the relations existent in literature by their own experimental data.
There is a good agreement between the proposed theoretical relations and the experimental data.

Literatura de specialitate nu este foarte bogată în lucrări, care să se ocupe de eficienţa aripioarelor rectangulare.

Deşi mai puţin utilizate în construcţia schimbătoarelor de căldură industriale, aripioarele rectangulare sînt preferate la evaporatoarele şi condensatoarele agregatelor frigorifice, datorită compactităţii mai avansate a ariei extinse obţinute cu acest tip de aripioare.

H.Zabronsky (1955), analizînd teoretic problema eficienţei aripioarelor rectangulare, montate pe o conductă cu secţiunea circulară, a rezolvat ecuaţia (3), în condiţiile unei temperaturi constante la baza aripioarei şi a unui flux nul pe conturul acesteia.

Profilul de temperatură astfel obţinut a condus la următoarea relaţie de calcul a eficienţei η a aripioarei reale rectangulare :

$$\eta = \frac{2}{mr\left[\frac{4}{\pi}\left(\frac{b}{r}\right)^2 - 1\right]} \cdot \frac{K_1(mr) - I_1(mr) \sum_{i=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} K_0\left(2mb\sqrt{i^2+j^2}\right)}{K_0(mr) + I_0(mr) \sum_{i=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} K_0\left(2mb\sqrt{i^2+j^2}\right)} \quad (1)$$

în care:

b este semilăţimea aripioarei , m ;

m = $(2\alpha/(\lambda\delta))$, m^{-1};

α - coeficientul parţial de transfer termic convectiv, $W/(m^2K)$;

λ - conductivitatea termică a aripioarei , W/(mK) ;

δ - grosimea aripioarei , m ;

r - raza conductei , m ;

I_1, I_0 - funcţii Bessel de speţa I şi ordinele 1 şi 0 ;

K_1, K_0 - funcţii Bessel de speţa II şi ordinele 1 şi 0.

Donald G.Rich (1966) propune o altă metodă de calcul, cunoscută sub numele de metoda sectorului de cerc, conform căreia aripioara rectangulară este divizată într-un număr mare de sectoare de cerc, de arie S şi pentru fiecare sector se calculează eficienţa cu relaţia (12), valabilă pentru aripioarele circulare.

Metoda sectorului de cerc conduce la relaţia :

$$\eta = \lim_{N\to\infty} \frac{\sum_{i=1}^{N} \eta_i S_i}{\sum_{i=1}^{N} S_i} \quad (2)$$

în care : η_i este eficienţa unui sector de cerc şi N numărul de sectoare de cerc în care a fost divizată aripioara rectangulară.

Aceste metode au dezavantajul că sînt greoaie în calculele de proiectare ; metoda sectorului de cerc necesită un program de calcul pentru divizarea într-un număr foarte mare de astfel de sectoare pentru o precizie bună a calculului.

In această lucrare se prezintă o metodă de determinare experimentală a eficienţei aripioarelor rectangulare şi o nouă relaţie de calcul a acesteia .

Ing. GHEORGHE SOARE şi prof. dr. ing. EMIL DANCIU, Institutul Politehnic - Bucureşti.

Aspecte teoretice

Se consideră o aripioară rectangulară (fig. 1), prin centrul căreia trece o conductă cu secţiunea circulară. Ecuaţia locală de conservare a energiei termice, pentru un flux bidirecţional, care ţine cont de conducţia căldurii prin aripioară şi convecţia de la aripioară la fluidul exterior, este:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} - m^2 t = 0 \qquad (3)$$

în care:

$t = T - T_a$;

T - temperatura aripioarei, K;

T_a - temperatura fluidului exterior, K;

x, y - coordonate rectangulare.

Soluţionarea ecuaţiei (3) se face în baza ideii lui Newman, conform căreia temperatura adimensională dintr-un corp paralelipipedic, finit, este dată de produsul dintre temperaturile adimensionale de pe cele trei direcţii ale spaţiului.

Rezolvarea ecuaţiei (3), completată cu condiţiile la limită:

$$x = r, \quad t = t_0 = \text{constant} \qquad (4)$$

$$\left.\begin{matrix} x = a \\ y = y \end{matrix}\right\}, \ \frac{\partial t}{\partial x} = 0 \qquad (5)$$

$$y = r, \quad t = t_0 \qquad (6)$$

$$\left.\begin{matrix} y = b \\ x = x \end{matrix}\right\}, \ \frac{\partial t}{\partial y} = 0 \qquad (7)$$

permite obţinerea următorului profil de temperatură:

$$t = t_0 \ \frac{\cosh\,[m(a-r-x)] \cdot \cosh\,[m(b-r-y)]}{\cosh\,[m(a-r)] \cdot \cosh\,[m(b-r)]} \qquad (8)$$

unde $t_0 = T_0 - T_a$ este diferenţa dintre temperatura T_0 de la baza aripioarei şi temperatura T_a a aerului.

Extrapolînd această idee şi asupra eficienţei η, se poate afirma că eficienţa unei aripioare reale rectangulare este produsul eficienţelor de pe cele două direcţii ale spaţiului.

Eficienţa unei aripioare reale este definită ca fiind raportul dintre debitul termic transmis de o aripioară reală (cu temperatura variabilă pe suprafaţa A) şi debitul termic transmis de o aripioară ideală (cu temperatura constantă pe suprafaţă):

$$\eta = \frac{\iint_A t\,dA}{t_0 A} \qquad (9)$$

In relaţia (9) s-a considerat un coeficient parţial de transfer termic α constant pe toată suprafaţa aripioarei.

Conform acestei ipoteze şi ideii avansate mai sus, eficienţa η a aripioarei reale rectangulare este dată de relaţia:

$$\eta = \frac{\tanh\,[m(a-r)] \cdot \tanh\,[m(b-r)]}{m^2 (a-r)(b-r)} \qquad (10)$$

Avantajele utilizării relaţiei (10), în calculele de proiectare, sînt evidente.

Comparînd valorile date de relaţia (10) cu cele obţinute cu relaţiile (1) şi (2), rezultă, atît pentru aripioara pătrată cît şi pentru cea dreptunghiulară, o foarte mare apropiere între cele trei metode (fig. 2).

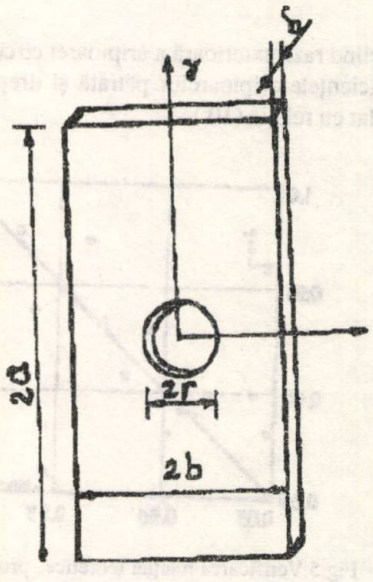
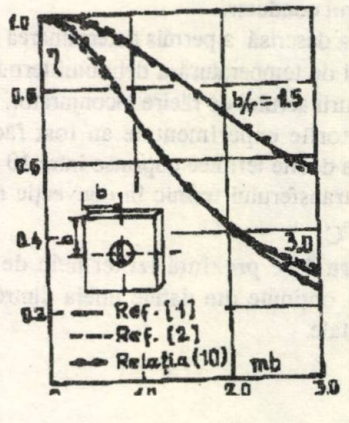


Fig. 1. Aripioară rectangulară



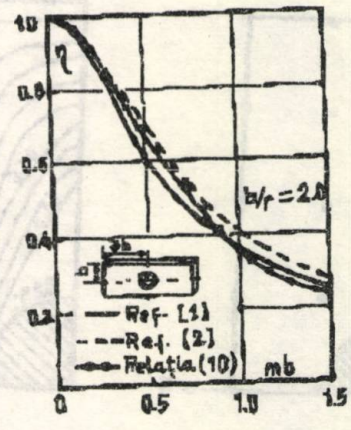


Fig.2. Comparaţie între metoda propusă şi metode din literatură

Măsurători experimentale

Pentru verificarea experimetală a relaţiei (10) s-a construit o instalaţie experimentală de laborator alcătuită dintr-o conductă de cupru, cu lungimea de 250 mm şi diametrul exterior de 25 mm , pe care s-au montat aripioare dreptunghiulare de cupru, cu dimensiunile : 55 x 120 x 0,5 mm. Distanţa dintre aripioare este de 5 mm.

Fixarea lor pe conductă a fost făcută prin lipire.

Pe trei aripioare, situate în zona de mijloc a conductei, au fost amplasate 14 termocuple cupru - constantan, cu diametrul termoelectrozilor de 0,2 mm. Fiecare termocuplu este fixat în nodul unei reţele cu pas constant (12,5 mm) în ambele direcţii (fig.3).

Sudura de referinţă a termocuplelor a fost amplasată în aerul înconjurător , la temperatură constantă.

Termocuplele au fost dispuse numai pe un sfert din suprafaţa aripioarei, deoarece s-a considerat că profilul de temperatură este simetric faţă de cele două axe Ox şi Oy, (fig.3.) Tensiunea termoelectromotoare a termocuplelor a fost măsurată cu un milivoltmetru, care asigură determinarea temperaturii cu o precizie de 10^{-1} K. Temperatura de referinţă s-a măsurat cu un termometru de aceeaşi precizie. S-au utilizat trei aripioare test pentru a perturba cît mai puţin curgerea aerului printre aripioare.

In interiorul conductei s-a montat o rezistenţă electrică alimentată prin intermediul unui autotransformator. Este astfel posibilă operarea instalaţiei la diferite valori ale debitului termic Q, care s-a determinat cu un contor electric, ce măsoară energia disipată pe rezistenţa electrică din interiorul conductei.

Instalaţia descrisă a permis determinarea experimentală a profilului de temperatură, a debitului termic transferat şi a temperaturii aerului de răcire înconjurător.

Măsurătorile experimentale au fost făcute în regim staţionar, la debite termice cuprinse între 10 şi 100 W şi în condiţiile transferului termic în convecţie naturală la aer de 18 - 20^{0}C.

In figura 4 se prezintă izotermele de pe suprafaţa aripioarei, obţinute din datele uneia dintre măsurătorile experimentale.

Fig.3 Amplasarea termocuplelor

Fig.4. Izoterme pe suprafaţa aripioarei

Compararea teoriei cu experienţa

Datele experimentale au fost prelucrate în vederea obţinerii eficienţei aripioarelor, pornind de la ecuaţia (9).

Integrala de la numărătorul ec. (9) a fost evaluată cu metoda numerică Simpson, aplicată pe cele două direcţii x şi y .

Coeficientul α s-a calculat cu relaţia :

$$\alpha = \frac{Q}{2\,n\,A\,t_0} \qquad (11)$$

unde n este numărul de aripioare montate pe conductă.

In figura 5 este prezentată comparaţia între valorile eficienţei experimentale, calculate cu relaţia (9) şi cele ale eficienţei teoretice, calculate cu relaţia (10). Se constată că abaterile faţă de experienţă sînt cuprinse între -5% şi +3%.

Dacă se compară eficienţele medii a trei aripioare, de forme geometrice diferite(cerc, pătrat, dreptunghi) , care funcţionează în condiţii termice identice, sînt confecţionate din acelaşi material, au aceleaşi arii şi grosimi şi sînt montate pe aceeaşi ţeavă, se constată că eficienţa medie scade în sensul : aripioară circulară, aripioară pătrată, aripioară dreptunghiulară.

Exemplu. Pentru următoarele valori numerice :

r = 12,5 mm; R = 42,3 mm; a = 120 mm; b = 55 mm; λ = 385 w/(mK); α = 3 w/(m^{2}k); δ = 0,5 mm, se obţin: $\eta_{circular} = 0,982$; $\eta_{pătrat} = 0,917$; $\eta_{dreptunghi} = 0,879$.

Eficienţa aripioarei circulare [3] s-a calculat cu relaţia (12) :

$$\eta = \frac{\tanh\,(mh')}{mh'} \qquad (12)$$

în care :

$$h' = (R - r)\,(1 + 0,35 \ln \frac{R}{r}) \qquad (13)$$

R fiind raza exterioară a aripioarei circulare.

Eficienţele aripioarelor pătrată şi dreptunghiulară s-au calculat cu relaţia (10) .

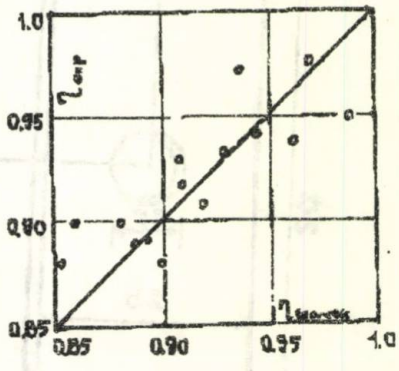


Fig.5.Verificarea relaţiei teoretice, propuse (10) cu experienţa

Concluzii

1. Studiul teoretic şi experimental, prezentat în această lucrare, a permis obţinerea unei relaţii teoretice pentru calculul eficienţei aripioarelor reale, rectangulare, care este într-o bună concordanţă cu determinările experimentale şi cu teoriile prezentate în literatură.
2. Avantajul utilizării relaţiei propuse constă în faptul că necesită un volum de calcule considerabil mai mic în comparaţie cu relaţiile din literatura de specialitate.

Bibliografie

1.ZABRONSKY,H., Trans, ASME J.of Applied Mechanics **22**, 1955, series E, p. 119
2.RICH,G.DONALD, Third Int. Heat Transfer Conf., **3** , 1966, p.281
3.ISACHENKO,V,P., OSIPOVA,V.A.,şi SUKOMEL,A.S., Heat Transfer, Mir Publishers, Moscow, 1977

Intrat în redacţie : 11.II.1991

recenzii

SEGAL, E.I. RĂZUŞ, D.-M., IONESCU, N.I. şi SĂLĂGEANU, I.N. **Cinetica reacţiilor catalitice eterogene**, vol.1, Ed.Academiei Române, 1992, 208p.

Cataliza este utilizată în toate domeniile chimiei şi în special în operaţiile din rafinăriile de prelucrare a petrolului, petrochimie şi sinteză organică.

Cataliza se consideră că este un capitol din cinetica chimică şi chiar, mai mult, cataliza eterogenă are un caracter multidisciplinar deoarece, pentru explicarea unor fenomene fizico-chimice, apelează şi la fizica solidului, atît în ceea ce priveşte proprietăţile de volum, cît şi cele superficiale.

Primul volum, se ocupă de aspectele teoretice ale cineticii reacţiilor catalitice eterogene.

Lucrarea este structurată în cinci capitole, precedate de o introducere şi încheiată cu un apendice.

In introducere se defineşte cinetica ca "ştiinţă care se ocupă de legile dezvoltării în timp a diferitelor procese care se petrec în natură" şi se face un scurt istoric al catalizei eterogene.

Primul capitol debutează cu unele noţiuni de cinetică chimică pentru înţelegerea şi aprofundarea fenomenelor de cataliză eterogenă. Cel de-al doilea capitol tratează despre interacţiunile slabe şi puternice ale gazelor cu suprafaţa corpurilor solide, adsorbţia fizică şi adsorbţia chimică (chemosorbţia). La acest capitol autorii insistă asupra noutăţilor, în acest domeniu, în ceea ce priveşte tehnicile experimentale moderne din chimia suprafeţelor. Capitolul al treilea se ocupă de cinetica reacţiilor catalitice eterogene în strat adsorbit ideal, deci cu suprafaţa uniformă. In acest capitol se aplică principiile generale şi regulile care se referă la analiza cinetică a reacţiilor chimice prezentate în primul capitol.

Cinetica reacţiilor catalitice eterogene în strat adsorbit real constituie subiectul celui de al patrulea capitol.

In cadrul acestui capitol se tratează adsorbţia pe suprafeţe neuniforme. Ultimul capitol, al cincilea prezintă cinetica reacţiilor complexe cu aplicaţii în cataliza eterogenă, aşa cum sînt majoritatea reacţiilor catalitice eterogene aplicate în industrie. In apendice se dau unele noţiuni fundamentale care operează teoria grafurilor.

La sfîrşitul fiecărui capitol se indică bibliografia. Lucrarea, prin conţinut, se adresează specialiştilor care se ocupă de cinetica chimică chimiştilor şi inginerilor din cercetare, proiectare şi producţie cît şi studenţilor facultăţilor de chimie, chimie industrială şi petrol şi gaze.

C. -A.COCIAŞU

LUMINIŢA VLĂDESCU
IRINEL BADEA
ILEANA-CONSTANŢA CAZACU
STELA PĂSĂRIN

Determinarea cantitativă a aminoacetatului de etil în probe care conţin acid aminoacetic

C. Z.: 543 / 545. 8

In this paper were established the working conditions for the linkage of the spectrometric method in the presence of ninhydrine, with an ion exhange procedure, this getting a working system which permits a quantitative determination of ethyl aminoacetate and aminoacetic acid in the same lab test. An indirect method for the determination of the aminoacetic acid content was also worked out.

Aminoacetatul de etil este un produs de sinteză folosit ca materie primă pentru obţinerea unor pesticide pe bază de acid crizantemic. El se păstrează sub formă de clorhidrat.

Un parametru important, care stabileşte calitatea produsului, este conţinutul de HCl. Dacă raportul molar de HCl : aminoacetat de etil este mai mare decît 1, excesul de HCl va determina în timp hidroliza parţială a esterului, impurificîndu-l cu cantităţi echivalente de acid aminoacetic şi etanol.

Stabilirea calităţii aminoacetatului de etil impune deci determinarea conţinutului de HCl, de ester şi de aminoacid.

Literatura de specialitate nu conţine indicaţii privind determinarea cantitativă a aminoacetatului de etil, prin alte metode decît cele cunoscute pentru aminoacizi : cu ninhidrină [1] şi cu aldehidă o-ftalică [2].

In această lucrare s-au stabilit condiţiile de lucru pentru cuplarea metodei spectrometrice în prezenţă de ninhidrină cu un procedeu de schimb ionic, realizîndu-se astfel un sistem de lucru, care permite determinarea cantitativă a aminoacetatului de etil şi a acidului aminoacetic din aceeaşi probă.A fost elaborată şi o metodă indirectă de determinare a conţinutului de acid aminoacetic.

Partea experimentală

Materiale şi aparate

- soluţie apoasă de aminoacetat de etil 7.10^{-3} M în HCl 0,07M;
- soluţii apoase de acid aminoacetic : soluţie etalon stoc pentru determinări spectrometrice (267mg acid aminoacetic + 1g benzoat de sodiu + soluţie de HCl 0.07M în balon de 500mL) ; soluţie pentru experienţe de schimb ionic (0,01M acid aminoacetic);
- soluţii de ninhidrină 2% în alcool etilic 96° (v/v);
- soluţii de HCl 4M, 2M, 1M, 0,07M;
- soluţie de acetat de sodiu 2M;
- soluţie de acid $AgNO_3$ 0,01N;
- soluţie de K_2CrO_4 1% ;
- răşină schimbătoare de anioni puternic bazică VIONIT AT 1;
- spectrometru SPEKOL Karl Zeiss-Jena.

Determinarea cantitativă a aminoacetatului de etil şi a acidului aminoacetic s-a făcut spectrometric prin metoda cu ninhidrină [1] . Conţinutul de Cl^- s-a determinat prin titrare cu soluţie de $AgNO_3$ 0,01N în prezenţă de cromat de potasiu [3] .

Experienţele de schimb ionic au fost realizate în coloane de sticlă prevăzute la partea inferioară cu robinet cu şlif, iar la partea superioară cu o pîlnie picurătoare cu şlif.

Răşina schimbătoare de ioni a fost umflată în apă, purificată şi activată în forma ionică Cl^- sub acţiunea unei soluţii de HCl 4M, după care a fost spălată cu apă distilată pînă la reacţia negativă pentru ionii Cl^-.
Răşina schimbătoare de anioni a fost adusă în forma ionică CH_3COO^- cu ajutorul unei soluţii de acetat de sodiu 2M şi a fost spălată cu apă distilată pînă la reacţie negativă pentru ionii Cl^-.

Conf. dr. chim. LUMINIŢA VLĂDESCU , chim. IRINEL BADEA, chim.ILEANA-CONSTANŢA CAZACU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de chimie.
Chim. STELA PĂSĂRIN, Societatea Comercială "Incerchim" S.A., Rîmnicu Vîlcea

Rezultate şi discuţii.

Metoda de determinare spectrometrică a aminoacizilor în prezenţă de ninhidrină [1] a fost adaptată pentru dozarea aminoacetatului de etil.Dreptele de etalonare din figura 1 arată că metoda poate fi folosită în acest scop, dar ea prezintă dezavantajele că este foarte laborioasă, are o reproductibilitate scăzută şi nu permite determinarea esterului în prezenţă de aminoacizi.

Pentru a utiliza această metodă este deci obligatorie separarea celor doi compuşi.

In acest scop s-a studiat comportarea la schimb anionic a esterului şi a aminoacidului în funcţie de forma ionică a răşinii şi de natura eluantului .

Rezultatele din tabelul 1 arată că separarea esterului de acid este posibilă folosind o răşină schimbătoare de anioni în forma ionică Cl^- , care reţine aminoacidul, în timp ce esterul trece cantitativ în efluent, în care se poate determina spectrometric cu ninhidrină.

In urma reacţiei de schimb ionic:

$$(H_2N\text{-}CH_2\text{-}COO^-)_S + (Cl^-)_R \rightleftharpoons (H_2N\text{-}CH_2\text{-}COO^-)_R + (Cl^-)_S$$

efluentul se îmbogăţeşte cu o cantitate de ioni Cl^- echivalentă celei de aminoacid fixat în aninit. Se poate realiza, deci, determinarea indirectă a conţinutului de acid aminoacetic din probă, prin titrarea ionilor Cl^- cu soluţie de $AgNO_3$.

Rezultatele determinării conţinutului de acid aminoacetic

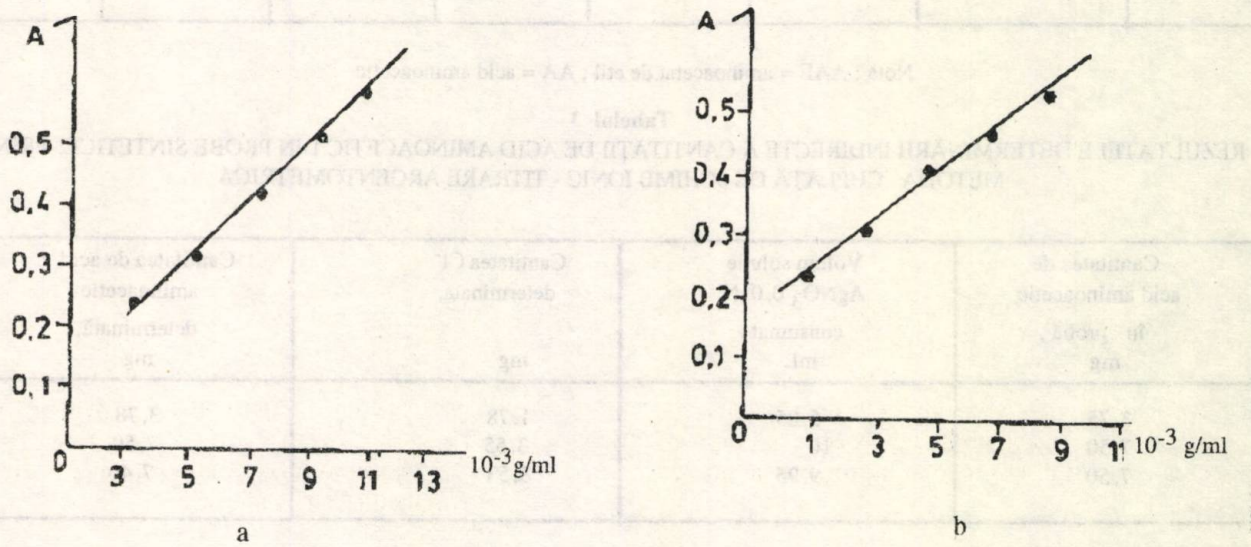


Fig. 1. Drepte de etalonare pentru determinarea spectrometrică în prezenţă de ninhidrină.
a) acid aminoacetic b) aminoacetat de etil

Tabelul 1

APRECIEREA CALITĂŢII AMINOACETATULUI DE ETIL (CLORHIDRAT) PRIN DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE HCl

Proba de ester	Soluţia de analizat		Volum $AgNO_3$ 0,1N consumat	Conţinut Cl^-			Raport molar HCl ester
				Determinat		Teoretic	
	Concentraţie	Volum probă					
	M	mL	mL	mg	mmoli	mmoli	
Sintetizat în instalaţie pilot	0,01	5	5,5	1,95	0,055	0,050	1,1:1
Marca Merck	0,01	5	5,0	1,77	0,050	0,050	1:1

Tabelul 2

COMPORTAREA LA SCHIMB ANIONIC A AMINOACETATULUI DE ETIL ŞI A ACIDULUI AMINOACETIC.

Răşina schimbătoare de anioni		Luat în probă		Determinat			
				În răşină		În efluent	
Tip	forma ionică	AAE, mg	AA, mg	AAE, mg	AA, mg	AAE, mg	AA, mg
Amberlite	Cl^-	3,6	-	-	-	3,7	-
IRA-400	Cl^-	-	10	-	10,2	-	-
Vionit	Cl^-	-	10	-	10,0	-	-
AT-1	CH_3COO^-	-	10	-	-	-	9,6
	Cl^-	3,6	-	-	-	-	3,5

Notă : AAE = aminoacetat de etil ; AA = acid aminoacetic

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII INDIRECTE A CANTITĂŢII DE ACID AMINOACETIC DIN PROBE SINTETICE, PRIN METODA CUPLATĂ DE SCHIMB IONIC - TITRARE ARGENTOMETRICĂ

Cantitatea de acid aminoacetic în probă, mg	Volum soluţie $AgNO_3$ 0,01N consumat, mL	Cantitatea Cl^- determinată, mg	Cantitatea de acid aminoacetic determinată, mg
3,75	5,05	1,78	3,78
7,50	10	3,55	7,50
7,50	9,95	3,53	7,46

Tabelul 4

REZULTATELE DETERMINĂRII CONŢINUTULUI DE ACID AMINOACETIC DIN PROBE DE AMINOACETAT DE ETIL (CLORHIDRAT) SINTETIZAT IN INSTALAŢIA PILOT.

Proba de analizat, g	Cantitatea Cl^- determinată					Cantitatea acid aminoacetic, mg
	În probă		În efluent,		Diferenţa	
	mg	m Echiv.	mg	m Echiv.	m Echiv.	
0,0106	2,60	0,075	5,08	0,14	0,065	4,90
0,0566	13,00	0,375	25,40	0,71	0,34	25,52

din probe sintetice, prin acest procedeu cuplat de schimb ionic - titrare argentometrică, sînt prezentate în tabelul 2. Se observă o bună concordanţă între cantităţile luate în probe şi cele determinate prin metoda propusă.

O primă apreciere a calităţii unei şarje de aminoacetat de etil fabricat într-o instalaţie pilot, s-a făcut prin determinarea conţinutului de Cl^-.

Rezultatele din tabelul 3 arată un raport molar HCl : aminoacetat de etil mai mare decît 1 pentru esterul sintetizat în staţie pilot, dar egal cu 1 pentru o probă etalon de ester marca Merck. Este deci, de aşteptat ca probele de ester să conţină şi aminoacid, a cărui proporţie va creşte în timp, din cauza hidrolizei favorizate de excesul de HCl .

Metodele de lucru stabilite au fost aplicate pentru determinarea conţinutului de acid aminoacetic şi de aminoacetat de etil dintr-o probă de aminoacetat de etil obţinută în instalaţie pilot.

Rezultatele din tabelul 4 arată un conţinut de Cl^- în soluţia efluent de la coloana cu anionit, mai mare decît cel determinat într-o probă de aceeaşi mărime, netrecută prin răşină. Acestei diferenţe îi corespunde cantitatea de aminoacid din volumul de soluţie supus analizei.

Soluţia efluent colectată în baloane cotate de 25mL, după trecerea probei de analizat prin răşină şi după spălarea acesteia cu apă, a fost folosită pentru determinarea conţinutului de aminoacetat de etil prin metoda spectrometrică cu ninhidrină.

Tabelul 5

REZULTATELE DETERMINĂRII CONŢINUTULUI DE AMINOACETAT DE ETIL ŞI DE ACID AMINOACETIC DIN PROBE DE ESTER SINTETIZAT IN INSTALAŢIE PILOT.

Proba de analizat, g	Cantitatea			
	aminoacetat de etil		acid aminoacetic	
	g	%	g	%
0.0085	0,0081	95,98	0,0004	4,10
0,0139	0,0132	95,26	0,0006	4,80
0,1028	0,0986	96,00	0,0043	4,20

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 5. Acestea arată o bună concordanţă între determinarea conţinutului real de ester şi creşterea cantităţii de aminoacid format prin hidroliza în timp a aminoacetatului de etil sintetizat în instalaţia pilot.

Concluzii

Controlul în timp al calităţii aminoacetatului de etil (clorhidrat) se poate face printr-un procedeu, care cuplează separarea prin schimb anionic a aminoacetatului de etil de acidul aminoacetic, cu determinarea spectrometrică a esterului şi dozarea indirectă a aminoacidului, prin titrarea cu $AgNO_3$ a cantităţii echivalente de ioni Cl^- eliberaţi în urma procesului de schimb ionic.

Metoda a fost aplicată la stabilirea conţinutului de ester şi de aminoacid dintr-o probă de aminoacetat de etil obţinută în instalaţia pilot.

Bibliografie

1. MITRICĂ - KONDI, N., Laboratorul clinic , Ed. Medicală Bucureşti, 1981, p.232
2. CUNICO, ROBERT, L., SCHLABACH, T J.Chromatogr. **266** , 1983, p.461
3. LITEANU, C., Chimie analitică cantitativă - Volumetria , Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1964, p.479.

Intrat în redacţie : 3 VI 1991

cronică

In perioada 19-21 oct.1992 la Annecy, Haute Savoie, Franţa, a avut loc Conferinţa şi Expoziţia Internaţională de Informare în domeniul Chimiei, organizată de Infonortics Ltd., Caine, Wiltshire, Anglia, în colaborare cu IBC Technical Services Ltd., Londra. Seria acestor manifestări a început în 1989 la Montreux, a continuat în 1990 şi s-a mutat în 1991 la Annecy, devenind rapid o manifestare de reputaţie, consacrată, în domeniul informaţional al chimiei. Cele trei conferinţe au atras între 200-300 participanţi din peste 18 ţări.

Ca urmare a succesului manifestărilor anterioare, Conferinţa din 1992 de la Annecy a continuat cercetarea informaţiilor disponibile în domeniul chimiei, oferite pe bază de sisteme on-line, medii optice, CD-ROM, dischete magnetice, precum şi o gamă diferită de software în domeniul cercetării şi regăsirii datelor, translaţiei şi intrărilor structurale ca şi a managementului pentru bazele de date chimice.

La conferinţă s-au prezentat lucrări de înaltă calitate în domeniul chimiei, farmacologiei şi de informare prin brevete, lucrările conferinţei urmînd să fie publicate într-un volum special.

Lucrările s-au concentrat pe aspectele şi soluţiile practice din acest domeniu vast al informării în chimie, fiind admise şi cîteva lucrări tratînd aspecte teoretice.

Conferinţa a fost structurată pe şase sesiuni şi anume:

- Domeniul general al informării în chimie;
- Aplicaţii avansate ale noilor tehnologii;
- Informarea în domeniul brevetelor;
- Modelarea moleculară şi de date;
- Sisteme integrate de informare chimică şi baze de date referitoare la reacţii;
- Corelarea structurilor şi spectrelor.

Conferinţa s-a bucurat de participarea unor specialişti din : Anglia, Austria, Belgia, Cehoslovacia, Danemarca, Elveţia, Finlanda, Franţa, Germania, Israel, Italia, Norvegia, Olanda, România, Spania, Suedia, S.U.A. şi Ungaria.

Din partea României a participat academician ALEXANDRU BALABAN de la Institutul Politehnic Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială, care în sesiunea a VI-a a prezentat conferinţa "Previziuni ale proprietăţilor fizice pe baza structurii chimice ".

Expoziţia a avut loc simultan cu sesiunile de comunicări şi s-au făcut demonstraţii practice, utilizîndu-se tehnica de calcul cea mai avansată.

DOINA BARBOS

MIHAI V.POPA
ALEXANDRU BUTUCELEA
DAN ANGHEL

Caracterizarea şi eliminarea fenomenului coroziunii de contact specific elementelor de rulmenţi şi rulmenţilor finiţi

C. Z. : 620.193.56

This study makes references to the causes leading to the ball bearings and bearing parts. After leaving the production line, these products are temporally protected with protective fluids of UP-1, C-2 trade mark.

The protection fluids include transformer oil incorporating various soaps (e.g. Li-, Ba-, Al-based etc and different corrosion inhibitors (amides, nitrates, etc).

The bearings and bearing elements are protected by being submerged in an oil bath, then they are stocked in the store shelves for durations varying from days to months.

In time corrosion points appear on the bearing balls and on the bearing rings, especially at the contact points between the ball bearings, where black or yellowish stains appear. Moreover, the oil film on the protected stored or transported parts gets greyish, maybe because it incorporates some corrosion products.

Starting from the premise that the protection fluid - which has a very complex composition - might be the cause of the corrosion phenomenon, this fluid has been studied by IR spectroscopy and liquid gas chromatography, in order to draw conclusions regarding the cause of the corrosion of ball bearings and bearing rings and its mechanism.

Coroziunea atmosferică este o formă de atac a metalelor expuse acţiunii aerului, fiind una din formele cele mai răspîndite de coroziune. Aceasta apare nu numai în cazul cînd materialele metalice sînt depozitate în diverse incinte, în care, în funcţie de climă şi anotimp, variază cantitatea de umiditate şi de temperatură. Cînd atmosfera conţine o anumită umiditate relativă, fenomenul de coroziune decurge după un mecanism electrochimic, deoarece pe suprafaţa metalică are loc formarea unei pelicule de umiditate. Mecanismul coroziunii electrochimice sub pelicule subţiri a fost descris pe baze moderne [1], considerîndu-se că reacţiile de coroziune sînt influenţate mai ales de prezenţa oxigenului, procesul corosiv fiind datorat reducerii catodice a oxigenului. Nu trebuie neglijat însă faptul că, viteza de coroziune în atmosferă depinde de mai mulţi factori, ca : modul de expunere al metalelor (în incinte sau în aer liber), gradul de umiditate, prezenţa impurităţilor (gaze sau particule solide) din atmosferă.

Dr.chim. MIHAI V.POPA, dr.fiz.ALEXANDRU BUTUCELEA şi dr.chim. DAN ANGHEL, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică

Dacă pelicula de umiditate de pe suprafaţa metalică este uniformă şi continuă, coroziunea va căpăta acelaşi aspect uniform şi continuu. In funcţie însă de prezenţa pe suprafaţa metalică a unor neomogenităţi structurale (incluziuni, impurităţi), sau chiar a peliculei de umiditate, coroziunea poate deveni localizată cu formarea unor pile galvanice microscopice, cînd anumite zone superficiale devin anodice, iar restul suprafeţei funcţionînd drept catod [2-4].

Sistemul format din două metale în contact, chiar dacă aceste metale sînt din acelaşi material, poate funcţiona ca o pilă galvanică, fie datorită neomogenităţii suprafeţelor de contact, fie datorită aerării diferenţiale. Pentru acest din urmă caz, variaţia concentraţiei de oxigen pe suprafaţa metalică duce la formarea pilelor locale. Astfel, zona mai mult aerată va funcţiona drept catod, iar zona superficială mai puţin aerată va funcţiona drept anod şi deci va fi atacată.

Pentru evitarea coroziunii atmosferice se folosesc sisteme de protecţie permanente (acoperiri cu lacuri, vopsele sau materiale plastice a suprafeţelor metalice), sau sisteme temporare (reducerea umidităţii în incintele de depozitare, folosirea de inhibitori volatili, acoperiri cu unsori sau uleiuri).

Pentru rulmenţi şi inelele de rulmenţi se foloseşte acoperirea acestora cu uleiuri sau unsori, după care aceste materiale sînt depozitate în incinte speciale pînă la montarea lor finală sau pînă la livrarea lor.

Uleiurile sau unsorile conţin în componenţa lor grupe polare (sulfonaţi, oleaţi, stearaţi) şi inhibitori de coroziune (cromaţi, nitriţi, etc).

Uleiurile minerale, în general, au o slabă capacitate de protecţie [5], putînd fi folosite în cazul depozitării materialelor metalice în spaţii închise, pe perioade scurte de timp. In momentul alegerii unui ulei mineral de protecţie, trebuie să se ia în considerare următoarele proprietăţi ale acestuia :

- capacitatea uleiului de protecţie (fluiditatea şi aderenţa acestuia la suprafaţa metalică);
- stabilitatea chimică a uleiului faţă de suprafaţa metalică;
- stabilitatea chimică şi fizică a uleiului, în contact cu atmosfera, în timp.

Deşi s-au efectuat multe cercetări privind acţiunea acoperirilor protectoare temporare [6], nu există o teorie unitară, care să explice fenomenul de protecţie. Se pot distinge totuşi două concepţii :

- protecţia se realizează prin conlucrarea dintre inhibitorul care se introduce în fluidul de protecţie şi substratul metalic [7];
- protecţia se realizează prin scăderea permeabilităţii fluidului protector, modificare, ce are loc ca rezultat al conlucrării dintre inhibitor şi fluidul respectiv [8] .

După unii autori [9] se consideră că are loc chemosorbţia inhibitorului după îndepărtarea apei de pe suprafaţa metalică şi după hidrofobizarea acesteia. Alţi autori [10] afirmă că, sub filmul de ulei metalul este protejat, fiind pasivat. Aceiaşi autori au studiat şi interacţiunea dintre inhibitori şi fluidul de acoperire, constatînd o însemnată creştere a valorii *p* H-ului în apa extrasă din fluidul de acoperire, în care s-a introdus inhibitorul, în comparaţie cu valoarea *p* H-ului apei extrase din uleiul netratat cu inhibitor. Neutralizarea este asigurată, după aceşti autori, de acizi graşi cu catenă scurtă. In ajutorul acestei supoziţii vine şi faptul că au găsit suprafaţa oţelului, sub filmul protector, pasivată.

Au fost efectuate şi măsurători de rezistenţă chimică [11] a unui oţel acoperit cu film de ulei sau cu unsoare, în care s-au introdus inhibitori de coroziune (nitraţi şi sulfonaţi). S-a constatat că rezistenţa chimică este mult mai mare în cazul unsorilor faţă de uleiuri.

Privind acţiunea săpunurilor [12-14] din uleiuri, se consideră că acestea au proprietatea de a fi adsorbite pe suprafaţa metalică, aceasta fiind mai bine protejată cînd este hidrofobizată. Aceste săpunuri formează micele, care se fixează mai puternic pe suprafaţa metalică, deci prezenţa acizilor graşi în uleiuri asigură un plus de protecţie materialului metalic.

Inhibitorii introduşi în uleiuri trebuie să asigure prevenirea adsorbţiei apei pe suprafaţa metalică şi totodată trebuie să asigure continuitatea filmului de ulei [15].

Cu toate că s-a studiat intens eficienţa unor substanţe recomandate ca inhibitori de coroziune pentru protecţii temporare, mecanismul acţiunii acestor inhibitori rămîne încă neelucidat [16].Dificultăţile, care contribuie la nerezolvarea acestei probleme încep cu metodele de studiu nesatisfăcătoare privind investigarea filmelor superficiale de ulei şi continuă cu dificultăţile, care provin din cauza amestecului atît de complex al uleiului sau a unsorii protectoare, care conţine pe lîngă diferitele hidrocarburi din care sînt constituite şi ulei de transformator format din fracţii uşoare, uleiuri naftenice, aromatice, precum şi adjuvanţi ca : săpunuri, sulfonaţi, amine.

Incercările efectuate în scopul caracterizării stratului format pe metal sub filmul de ulei protector, cît şi a filmului de ulei, folosesc analize în IR, microscopie electronică, analize cromatografice [17]. Coroborînd informaţiile obţinute cu ajutorul acestor metode, se pot obţine date privind acţiunea uleiurilor de protecţie asupra materialului metalic, din punct de vedere al obţinerii unei bune protecţii anticorozive a acestuia.

Partea experimentală

Informaţiile obţinute din literatura de specialitate au îndrumat cercetările în domeniul caracterizării uleiurilor de protecţie uzate în comparaţie cu uleiurile proaspete şi în domeniul caracterizării naturii fenomenului de coroziune, ce apare pe suprafaţa inelelor de rulmenţi.

In scopul stabilirii modificării compoziţiei chimice a uleiurilor uzate, s-au luat în lucru uleiul UP-1 şi uleiul C-2, a căror compoziţie este următoarea :

Uleiul UP-1 :

- ulei de transformator (conf. STAS 811/1976), format din uleiuri naftenice şi aromatice neparafinoase.
- săpun de litiu şi bariu din petrolatum oxidat, conţinînd parafine
- amidă naftenică
- sulfonat de calciu suprabazic
- benzotriazol

Uleiul C-2

- unsoare de bariu şi aluminiu, formată din acizi stearici dispersaţi în ulei K-100
- amida acidului oleic
- esteri ai acidului oleic cu trietanolamină
- white spirit

S-au supus analizei uleiuri proaspete în paralel cu cele uzate prin metodele : spectroscopie de IR, cromatografie de gaz şi de lichid.

Analiza cromatografică a fost efectuată cu un cromatograf de gaze FRACTOVAP model 2450 - Carlo Erba cu detector de ionizare cu flacără. Coloana de separare : coloană capilară de sticlă cu OV 101 (meti silicon polimer) de 50 m de la firma Carlo Erba. Integrarea vîrfurilor de eluţie s-a făcut cu un Minigrator Spectra Physics.

Probele de ulei UP-1 şi C-2 (proaspăt şi uzat) au fost executate în condiţii diferite de programare a temperaturii coloanei de separare şi de viteză de curgere a gazului purtător (hidrogen) şi anume :

- pentru probele de ulei UP-1 (proaspăt sau uzat) s-a lucrat de la 80°C la 270°C cu viteza de încălzire a coloanei de 10°C/min. Debitul de hidrogen a fost de 1 mL/min.

- pentru probele de ulei C-2 (proaspăt sau uzat) s-a lucrat de la 20°C la 270°C cu viteza de încălzire de 10°C/min şi debit de hidrogen de 3 mL/min.

In ambele cazuri temperatura vaporizatorului a fost de 300°C.

Analiza calitativă a probelor de ulei UP-1 sau C-2 (proaspăt sau uscat) a fost efectuată în aceleaşi condiţii de temperatură şi viteză a gazului purtător.

Analiza cantitativă a probelor UP-1 şi C-2 uzat sau proaspăt s-a făcut prin metoda normării interne.

Investigarea probelor de ulei proaspăt sau uzat, fie UP-1 fie C-2 s-a făcut şi prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă analitică, în condiţiile următoare :

- cromatograf de lichide Hewlett-Packard 1084B prevăzut cu terminal LC 79850B şi detector UV (254 nm) model 79870 A.
- Coloană Highchrom Spherisorb S 5 ODS 2 (250 x 4,6 mm) umplută cu octadecilsilice sferică cu diametrul de 5 µm. Temperatura coloanei 40°C.
- eluent : amestec 9 : 1 (vol) metanol : apă la un debit de 1 mL/min
- presiunea coloanei : 93 bari, viteza înregistratorului 2mm/min, sensibilitatea pantei 0,2, aria rejectată 1000, atenuare 2^8.

Pentru analiză au fost preparate soluţii 1% prin cîntărirea probelor şi dizolvarea lor în clorură de metilen-alcool izopropilic, în raport de volum 7:3. Volumul probei injectate a fost întotdeauna de 30 µL.

Cromatogramele obţinute au reliefat existenţa unor deosebiri nete între probele proaspete şi cele uzate de ulei (fie UP-1, fie C-2). Aceste deosebiri constau din apariţia de compuşi noi, din mărirea sau micşorarea ponderii celor existenţi şi dispariţia unor compuşi ca urmare a solicitărilor la care este supus fluidul de ungere în fluxul de producţie.

Probele de ulei au fost examinate şi prin spectroscopie în infraroşu, atît pentru probele proaspete cît şi pentru cele uzate. S-a căutat să se pună în evidenţă, prin această metodă, prezenţa componentelor din ulei, în scopul decelării cauzelor care conduc la degradarea fluidelor de protecţie şi posibil la dezvoltarea proprietăţilor lor de coroziune asupra rulmenţilor. Pentru a realiza aceasta, s-au înregistrat şi spectrele IR ale acestor componente, în măsura în care ele au fost disponibile.

Spectrele IR au fost obţinute cu un spectrometru Specord 75-IR, în domeniul spectral 4000-400 cm^{-1}. In funcţie de starea fizică a probelor supuse analizei, s-au folosit mai multe tehnici de preparare. Astfel :

- probele de fluid UP-1 şi C-2, de ulei K-100 şi de white-spirit, au fost preparate sub formă de pelicule subţiri, de 0,01 - 0,1 mm în ferestre de NaCl.
- amida acidului oleic a fost amestecată cu ulei de parafină şi preparată apoi ca suspensie între ferestre de NaCl, cu diferite grosimi de strat.
- stearatul de aluminiu şi hidroxizii de litiu şi de bariu au fost preparaţi ca pastile în KBr, în concentraţie de 2 mg/200 mg KBr şi examinate ca atare.
- stearina tehnică a fost preparată prin topire între ferestre de NaCl, într-un strat cît mai subţire posibil.

S-au obţinut în acest fel, spectre corespunzătoare pentru toate probele, care pun în evidenţă benzile lor IR reprezentative. Din examinarea acestor spectre s-au putut trage următoarele concluzii :

- spectrul IR al ambelor fluide, atît proaspete cît şi uzate, nu relevă dintre componenţii semnalaţi ca posibili şi al căror spectru a putut fi obţinut, decît prezenţa masivă a uleiului de transformator K-100.
- Spectrele probelor UP-1 şi C-2 proaspete, diferă într-o oarecare măsură, prin poziţia cîtorva benzi slabe, dar aspectul lor general este similar, ceea ce confirmă concluzia anterioară privind prezenţa majoritară în ambele probe a uleiului K-100.
- Spectrele probelor UP-1 şi C-2 uzate, diferă esenţial de spectrele aceloraşi probe proaspete.

Ceea ce se poate spune în urma cercetării efectuate pe baza spectrelor IR, este că, ambele fluide examinate UP-1 şi C-2, se impurifică prin uzură cu un component identic din punct de vedere structural, care nu a fost identificat. Acesta poate fi un compus de degradare a unui component iniţial al fluidelor, ori un compus provenit din însuşi procesul tehnologic de protecţie al rulmenţilor.

Rezultate şi discuţii

Investigaţii privind modificările provocate în urma apariţiei fenomenului de coroziune pe suprafaţa rulmenţilor şi a inelelor de rulmenţi

Investigaţiile privind modificările care apar pe suprafaţa rulmenţilor şi a inelelor de rulmenţi, au constat în analiza metalografică a suprafeţelor afectate de coroziune în comparaţie cu suprafeţele neafectate.

Cercetarea suprafeţelor afectate de coroziune, de pe un inel de rulment, s-a început cu observarea la microscopul metalografic. Acesta nu a indicat nimic semnificativ pe suprafaţa metalică şi ca atare s-a trecut la studiul suprafeţei cu un difractometru (HZC-3) de raze X. Nici datele prin difracţie de raze X nu au relevat nimic semnificativ, datorită faptului că filmul sau atacul corosiv a fost de foarte mici dimensiuni pe suprafaţa afectată a inelului de rulment. S-a trecut în consecinţă la analiza structurală a suprafeţei afectate de coroziune cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj. Fractografiile obţinute au putut dă unele informaţii, atît prin fotografierea frontală cît şi laterală a suprafeţei metalice.

Caracterizarea teoretică a mecanismului chimic-electrochimic şi mecanic al factorilor de influenţă calitativă şi cantitativă, care generează apariţia coroziunii de contact în condiţiile diferitelor sisteme complexe de protecţie anticorosivă aplicate inelelor de rulmenţi şi rulmenţilor finiţi.

Stabilirea caracterului teoretic al mecanismului de coroziune al atacului superficial al bilelor, inelelor şi rulmenţilor finiţi, după cum s-a arătat în capitolele anterioare, s-a bazat pe investigaţiile efectuate prin cromatografie în gaze sau lichid, prin spectroscopie IR şi microscopie electronică de baleiaj.Cu ajutorul acestor metode de investigare s-a putut formula atît caracterul fenomenului de atac corosiv, cît şi cauzele principale, care determină apariţia acestuia.

Cauza principală, care declanşează apariţia şi dezvoltarea coroziunii pe suprafaţa inelelor, bilelor sau rulmenţilor finiţi depozitaţi, o constituie uleiurile de protecţie. Uleiurile de protecţie luate în studiu, uleiurile UP-1 şi C-2, în stare proaspătă, deci nefolosite în procesul tehnologic, asigură o protecţie bună a suprafeţelor metalice.

Din analizele efectuate în cazul prezentei lucrări, s-a constatat că, în timpul folosirii acestor uleiuri în procesul tehnologic, apar modificări chimice în compoziţia acestora, care conduc la apariţia unor produşi noi. Studiul efectuat, a arătat că produşii, care modifică compoziţia chimică a uleiurilor de protecţie, pot fi produşi de oxidare, de scindare sau polimerizare şi că, în ambele uleiuri apar aceiaşi produşi, care duc la apariţia caracterului hidrofil al uleiurilor. Ca urmare, în cazul bilelor de rulmenţi, pe care apar puncte de coroziune şi în unele cazuri filmul de ulei din incolor devine de culoare gri, fenomenul corosiv este de natură chimică, în urma interacţiei ulei-metal. In paralel, este posibilă şi o acţiune diferenţiată a concentraţiei de oxigen la suprafaţa metalică, care ar conduce şi la o coroziune electrochimică prin aerare diferenţială.

In cazul inelelor de rulmenţi şi ai rulmenţilor finiţi, depozitaţi, la care apar zone corodate la suprafaţa de contact metal-metal, fenomenele de coroziune sînt generate de aceleaşi fluide de protecţie uzate, care însă sînt amplificate şi de factorul mecanic (sarcina mecanică la care este supus un inel sau un rulment prin depozitare prin stivuire, ştiut fiind că zona de atac corosiv este, vizual, mult mai puternică cu cît inelul sau rulmentul finit s-a găsit în partea mai inferioară din stivuire). Ca şi în cazul bilelor de rulment, un rol important îl are şi coroziunea prin aerare diferenţială care va suplimenta atacul corosiv electrochimic intensificat de factorul mecanic. Fenomenul corosiv este, deci, datorat pe o parte atacului chimic al uleiului (datorat componentelor de degradare) şi atacului electrochimic intensificat de factorul mecanic (datorat aceloraşi componenţi de degradare a uleiurilor - produşi cu caracter hidrofil - la care mai concură şi aerarea diferenţială).

Aceste constatări demonstrează că, în scopul evitării apariţiei fenomenelor de coroziune pe suprafaţa inelelor de rulmenţi, a bilelor de rulmenţi sau a rulmenţilor finiţi, este necesar să se scurteze timpul de utilizare a uleiurilor de protecţie (folosind uleiuri pe cît posibil proaspete, neuzate) şi să se evite depozitarea lor în stive mari (în care tensiunea mecanică poate accelera procesul corosiv) şi în atmosferă cu umiditate (atacul fierului în atmosferă închisă apare la nivele mai mari de 60% umiditate relativă în aer).

Concluzii

Lucrările efectuate au avut ca scop stabilirea cauzelor, care provoacă apariţia atacului superficial al bilelor, inelelor şi rulmenţilor finiţi depozitaţi, şi pe baza acestor cauze a stabilirii caracterului fenomenului de atac superficial al acestor materiale metalice.

Cercetările au fost axate pe studiul suprafeţelor metalice atacate, studiu ce s-a bazat pe metoda cromatografică în gaz sau lichid, spectroscopie în infraroşu şi microscopie electronică de baleiaj.

Studiile efectuate, în prezenta lucrare, au permis formularea următoarelor concluzii:

- suprafeţele atacate îşi modifică structura, din lucioase devin rugoase, cu apariţia de ferită şi perlită la limita granulară ;

- uleiurile de protecţie UP-1 şi C-2, după întrebuinţarea în fluxul tehnologic, îşi modifică compoziţia chimică. In uleiurile uzate apar produşi noi, care nu există în uleiurile proaspete. Aceşti produşi sînt de degradare, fie ca urmare a unei oxidări, sau polimerizări, care au caracter hidrofil;

- coroziunea superficială a bilelor de rulmenţi este datorată atacului chimic la contactul metal/ulei şi atacului electrochimic, prin aerare diferenţială;

- coroziunea superficială a inelelor de rulmenţi şi a rulmenţilor finiţi este cauzată atît de atacul chimic (contactul metal/ulei uzat), cît şi electrochimic (aerare diferenţială şi datorită caracterului hidrofil al produşilor de degradare a uleiurilor) accentuat de prezenţa tensiunilor mecanice prezente în materialul metalic datorită stivuirii în depozite.

Pe baza acestui studiu se poate recomanda :

- scurtarea timpului de utilizare a uleiurilor de protecţie, prin folosirea pe cît posibil a uleiurilor proaspete, deci neuzate în vreo etapă de flux tehnologic;

- evitarea depozitării în stive mari a elementelor de rulmenţi sau a rulmenţilor, pînă la fabricarea lor totală sau pînă la livrarea lor, pentru a reduce pe cît posibil tensiunea mecanică ca factor de accelerare a procesului de atac corosiv;

- evitarea depozitării rulmenţilor sau elementelor de rulmenţi în atmosfere umede, care ele însele pot duce la degradarea uleiurilor de protecţie.

Notă : Autorul pune la dispoziţia celor interesaţi fractografiile privind suprafaţa metalică, afectator de coroziune.

Bibligrafie

1. ROSENFELD, I.L. "Coroziunea atmosferică a metalelor ", 1960 Ed. Acad. St. URSS
2. AKIMOV, G.W., "Teoria coroziunii metalelor", Moscova, 1945
3. EVANS, U.R., "Coroziunea şi oxidarea metalelor", Londra,

1960
4. TOMAŞOV, H.D., "Teoria coroziunii şi protecţia metalelor", Moscova, 1959
5. HAGIMAŞ, GH., ş.a."Coroziunea şi protecţia metalelor", Moscova, 1959
6. SZAUER, T., ş.a. Corrosion, 36, 1980, p. 400
7. ALCHIBEEVA, A.I., ş.a. Zascita Met. **10**, 1974, p.64.
8. BIGELOV, W.C., ş.a. J.Colloid. Sci. **1**, 1946, p.513
9. BACKER, H.R., ş.a.Ind.Engn. Chem. **46**, 1954, p.1035
10. ROSENFELD, I.L., ş.a. Mat.Primen..**7**, 1966, p.43
11. ZUEVA, G.V., ş.a. Zascita Met.**5**, 1970, p.348
12. BRESTON, J.N., Engn.Chem. **44**, 1952, p.755
13. MUIR, P.D., . Petr.Engn.Chem. **1**, 1958, p.27
14. ZISMAN, W.A, "Syntetic Lubricants" Publ.Corp. New York 1963
15. KASHIMA, M. ş.a. "2nd Intern. Cong Met. Corr." New York 1963, p.612
16. MEYBAUM, B.R., Corrosion **36**, 1980, p. 345
17. JAYARMAN, A., ş.a. Materials Performance **19**, 1980, p.48

Intrat în redacţie : 22 VII 1991

recenzii

SANDER, U.H.F., FISCHER, H., ROTHE U. şi KOLA, R. Sulphur, Sulphur Dioxide and Sulphuric Acid - An Introduction to their Industrial Chemistry and Technology **Sulful,dioxidul de sulf şi acidul sulfuric - introducere în chimia şi tehnologia lor industrială**. The British Sulphur Corporation Ltd., Londra, 1984, 415p

Lucrarea are la bază cele trei secţiuni (Sulf, Dioxid de sulf, Acid sulfuric) din ediţia a IV-a a prestigioasei enciclopedii ULLMANNS, ediţie apărută în 1982 în limba germană. Concepută acum ca o monografie de sine stătătoare, lucrarea a fost substanţial revizuită şi extinsă, fiind completată cu datele publicate pînă la finele anului 1983. Impărţită în trei secţiuni principale, lucrarea cuprinde numeroase scheme tehnologice, diagrame, tabele, ilustraţii, fiecare secţiune avînd un număr important de referinţe bibliografice.

In prima secţiune, *Sulf,* după ce se face o trecere în revistă a istoricului utilizării sulfului, sînt prezentate principalele sale propietăţi fizico-chimice. Al treilea capitol al secţiunii prezintă pe scurt principalele materii prime utilizate la producerea industrială a sulfului. Următoarele trei capitole sînt dedicate respectiv obţinerii sulfului din depozite de sulf nativ, din gaze care conţin compuşi cu sulf şi din minereuri care conţin sulfuri sau sulfaţi. Capitolul al şaptelea se referă la purificarea sulfului brut, iar următoarele două capitole prezintă principalele sorturi comerciale de sulf şi domeniile lor de utilizare. Sînt prezentate pe lîngă utilizările bine cunoscute la fabricarea sulfurii de carbon, a compuşilor organici cu sulf, a produselor farmaceutice şi o serie de domenii noi de utilizare a sulfului: compoziţii asfaltice, betoane cu sulf, spume solidificate etc. O listă cuprinzînd 287 referinţe bibliografice încheie această secţiune.

A doua secţiune, dedicată *dioxidului de sulf,* cuprinde proprietăţile fizico-chimice ale acestuia, principalele materii prime utilizate la fabricarea sa industrială (sulf elementar, pirite, minereuri neferoase, acid sulfuric rezidual, sulfaţi, gaze reziduale). Cinci capitole tratează principalele procedee tehnologice folosite pentru obţinerea dioxidului de sulf, grupate pe categorii de materii prime. Următoarele două capitole se ocupă de purificarea gazelor sulfuroase şi de producerea dioxidului de sulf pur. Capitolele 11, 12, 13 şi 14 tratează în mod succint materialele de construcţie utilizate în instalaţii care procesează gaze sulfuroase, utilizările industriale ale dioxidului de sulf, metode analitice de detecţie şi măsurare a concentraţiei dioxidului de sulf precum şi unele elemente de toxicologie animală şi vegetală ale acestui compus. Secţiunea este încheiată cu o listă cuprinzînd 129 referinţe bibliografice.

Cea de a treia secţiune a lucrării tratează problemele legate de tehnologia *acidului sulfuric.* Ca şi în secţiunile anterioare, un capitol este destinat caracterizării acidului sulfuric prin proprietăţi fizice şi chimice. Următorul capitol prezintă evoluţia în timp a procedeelor de fabricare a acidului sulfuric. Capitolul cel mai consistent al secţiunii tratează obţinerea acidului sulfuric prin diverse variante ale procedeului de contact. In acest capitol sînt prezentate consideraţii termodinamice şi cinetice privind oxidarea catalitică a dioxidului de sulf la trioxid de sulf şi absorbţia acestuia din urmă, sînt descrise principalele faze ale procesului tehnologic precum şi utilajele cele mai frecvent întîlnite în liniile actuale de acid sulfuric. Sînt prezentate cîteva instalaţii şi procedee mai reprezentative, insistîndu-se în mod special asupra instalaţiilor tip DC/DA (dublă cataliză/dublă absorbţie). De asemenea, sînt descrise o serie de procedee pentru denocivizarea gazelor reziduale din instalaţiile de acid sulfuric. Următoarele trei capitole sînt consacrate obţinerii acidului sulfuric prin intermediul oxizilor de azot, concentrării acidului sulfuric epuizat şi producerii oleumului. Materialele de construcţie utilizate în industria acidului sulfuric, utilizările acidului sulfuric precum şi metodele de analiză a acidului tehnic şi a gazelor reziduale fac obiectul următoarelor trei capitole ale secţiunii. Un capitol aparte este consacrat proprietăţilor, metodelor de obţinere şi întrbuinţărilor trioxidului de sulf. Ca şi în cazurile anterioare, o listă cuprinzînd 182 referinţe bibliografice încheie secţiunea.

Lucrarea este completată cu o *Anexă* care cuprinde date statistice privind producţia şi consumul de sulf, acid sulfuric pentru perioada 1971-1982.

Prin caracterul său monografic, lucrarea acoperă un domeniu al tehnologiei chimice în care există un material documentar bogat publicat în periodice, dar în care există relativ puţine cărţi consacrate exclusiv subiectului.

Redactată într-un stil accesibil, dar totodată şi riguros din punct de vedere ştiinţific, lucrarea se adresează inginerilor chimişti din industrie, cercetare şi învăţamînt. De asemenea, este utilă studenţilor de la secţiile de tehnologie chimică anorganică, fiind un auxiliar util pentru aprofundarea cunoştinţelor primite în cadrul orelor de curs.

L. G. GAVRILĂ
Universitatea Bacău,
Facultatea de Inginerie.

scurte comunicări

IOAN VODNÁR, EUGEN KOLOZSI, DAN STĂNESCU

Caracterizarea hidrodinamică şi matematică a aparatelor cu tub central de tiraj sau cu buclă

In vederea dezvoltării industriei chimice şi a unor ramuri industriale tangente ca: industria alimentară, metalurgia extractivă, industria cocsochimică, o contribuţie de seamă poate fi adusă şi pe calea modernizării proceselor tehnologice, mai ales prin utilizarea unor reactoare chimice cu eficacitate crescîndă.In acest sens pot fi amintite şi reactoarele chimice cu tub central de tiraj sau cu buclă [1-4], din ce în ce mai frecvent utilizate. La exploatarea acestora se impun diferite cerinţe tehnologice, îndeosebi cu privire la debitul de gaz (G_i [l/h]) şi debitul de recirculare a lichidului aflat în reactor (Q_l[l/h]).Pentru a putea stabili parametrii optimi de funcţionare a acestora trebuie să se facă caracterizarea hidrodinamică şi matematică a lor.

In lucrare se prezintă şi se interpretează rezultatele experimentale obţinute la caracterizarea hidrodinamică şi matematică a unor aparate de laborator cu buclă, utilizabile în sistem gaz-lichid, la debite mici de gaz (G_i = 300-6001/h). Modelul matematic propus pentru calcularea lui Q_l a fost verificat la un calculator electronic de tip Felix C-256.

Descrierea aparatului de laborator

In scopul efectuării măsurătorilor hidrodinamice a fost construit şi utilizat un aparat model de laborator (fig.1), ale cărui părţi structurale mai importante sînt corpul cilindric *1*, tubul concentric de tiraj *2*, capacul hemisferic *3*, şi ştuţurile destinate introducerii şi evacuării gazului şi lichidului. Corpul aparatului este confecţionat din sticlă şi tot din sticlă sînt şi tuburile de tiraj utilizate, avînd lungimi (h_t) între 700 şi 2100 mm şi diametre interioare (d_t) între 30 şi 97 mm. Drept gaz s-a utilizat aer comprimat cu debite

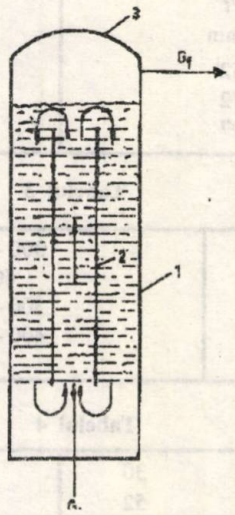


Fig.1 Aparat model de laborator

(G_i) între 300 - 600 1/h, iar ca fază lichidă apă.

Funcţionarea aparatului. Inaintea punerii în funcţiune, în aparat se încarcă atîta apă, încît să ajungă cu 6 mm sub capătul superior al tuburilor de tiraj 2, după care se porneşte curentul de aer comprimat cu debitul G_i, care pătrunde în tubul de tiraj 2, antrenează apa aflată acolo, iar după ce amestecul iese din tub pe la partea superioară, aerul părăseşte aparatul cu debitul G_f, iar apa urmează o cursă descendentă în spaţiul circular dintre corpul 1 al aparatului şi tubul de tiraj 2. In felul acesta se creează un curent de lichid în circuit închis (buclă), prin care se realizează amestecarea fazei lichide, care se cere să fie cît mai intensă. Mărimea care dă informaţii cu privire la intensitatea amestecării, este debitul de lichid ce urcă prin tubul 2 de tiraj (Q_l[1/h]).

Prezentarea şi interpretarea rezultatelor

In scopul creării unei legături cît mai strînse între studiul hidrodinamic efectuat şi modelarea propriu-zisă a aparatului utilizat, s-a efectuat analiza (prelucrarea) grafică a rezultatelor hidrodinamice obţinute practic, ceea ce a permis conceperea şi selectarea unor modele matematice.

In cadrul măsurătorilor hidrodinamice s-a urmărit variaţia debitului de lichid antrenat de gaz prin tubul de tiraj (Q_l), în funcţie de debitul de aer (G_i), lungimea (h_t) şi diametrul interior (d_t) al tuburilor de tiraj.

Intocmind, iar apoi rulînd programele de calcul electronic referitoare la modelele alese la un computer de tip Felix C-256 s-a ajuns la concluzia că pentru scopul urmărit s-a putut selecta următorul model matematic

$$Q_l = k \cdot G_i^a \cdot d_t^b \cdot h_t^c \qquad (1)$$

care a fost utilizat sub formă logaritmică:

$$\lg Q_l = \lg k + a.\lg G_i + b.\lg d_t + c.\lg h_t \qquad (2)$$

unde:

Q_l - este debitul lichidului antrenat de gaz prin tubul de tiraj, 1/h;

G_i - debitul de gaz (aer), 1/h;

d_t - diametrul interior al tubului de tiraj, mm;

h_t - lungimea tubului de tiraj, mm.

In scopul obţinerii unor rezultate mai exacte prin utilizarea modelului (1), valorile înregistrate în măsurătorile hidrodinamice au fost grupate în 4 categorii, în funcţie de natura descrescătoare sau crescătoare a variaţiei lui Q_l, în funcţie de d_t şi h_t.Aceste criterii, respectiv intervale de grupare a datelor experimentale, sînt trecute în următoarele 4 tabele.

Constantele care apar îm modelul matematic (1) au fost calculate electronic, separat pentru datele experimentale trecute în cele patru tabele. Acestea sînt trecute în tabelul 5.

In tabelul 6 sînt trecuţi coeficienţii de corelaţie multiplă pentru datele experimentale trecute în cele patru tabele (1-4).

In aceste condiţii modelul matematic (1) poate fi utilizat cu rezultate bune la calcularea debitului de lichid, ce trece prin tubul de tiraj al reactoarelor " cu buclă" utilizînd diferite debite de gaz, diametre interioare şi lungimi ale

Prof. dr. chim. IOAN VODNÁR ,conf. dr.EUGEN KOLOZSI şi ing. DAN STĂNESCU, Universitatea din Cluj-Napoca, Facultatea de Ştiinţe Economice

Tabelul 1

Variația lui Q_1 în funcție de :		d_p	G_i,	h_t
d_t	h_t	mm	l/h	mm
descres-	crerscă-	52	600	900-2100
cătoare	toare	52	450-500	1500-2100
		72	300	900-2100
		72	400-600	1500-2100
		97	300-500	900-2100
		97	600	1500-2100

Tabelul 2

Variația lui Q_1 în funcție de :		d_t	G_i	h_t
d_t	h_t	mm	l/h	mm
descrescătoare	crescătoare	52	400-500	900-1500
		72	400-600	900-1500
		97	600	900-1500

Tabelul 3

Crescătoare	Crescătoare	30	300 - 500	900 - 2100
		30	600	1500 - 2100
		52	300 - 600	900 - 2100
		52	400 - 500	1500 - 2100

Tabelul 4

Crescătoare	Crescătoare	30	580	900 -1500
		52	450 - 500	900 - 1500

Tabelul 5

Tabelul în care sînt cuprinse datele experimentale	lgk	a	b	c
Tabelul 1	0,30837	0,44848	-0,70672	0,92018
Tabelul 2	4,12019	0,40919	-0,73982	-0,23922
Tabelul 3	0,68299	0,23628	0,46346	0,36050
Tabelul 4	1,26817	0,56491	0,26294	-0,01784

Tabelul 6

Numărul tabelului	Tabelul 1	Tabelul	Tabel	Tabelul 4
Valoarea coeficientului de corelație	0,976	0,953	0,928	0,999

Bibliografie

1. JINESCU, G. şi LAVRIC, V., Rev. Chim., (Bucureşti), **40**, nr. 1, 1989, p. 47
2. BLENKE, H. " Advances in Biochemical Engineering", Elsevier Publishing, 1981
3. STERBACEK, Z. şi TANSCK, P., Amestecarea în industria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969, p. 430
4. JINESCU, G. şi LAVRIC, V., Rev. Roum. Chim., nr. 1, 1989

Intrat în redacție: 4.VII.1991

BIOTEHNOLOGIE

Cicluri biologice VIII

In decursul prezentării ciclului acidului citric am avansat ideea că o anumită parte a sa era derivată, sau preluată din spira Lynen. Această presupunere întemeiată pe asemănarea tipului de reacţii catalizate, precum şi pe existenţa unor circumstanţe comune de reacţie, ar necesita o prezentare puţin mai detaliată şi mai nuanţată, ţinînd seama de importanţa celor două cicluri, dar şi de importanţa metodologică a unui asemenea demers cu mobiluri explorative ceva mai teoretice. Este binecunoscut faptul că, în prezent, se pune accent din ce în ce mai pronunţat pe biotehnică şi biotehnologie, dar este poate mai puţin evident faptul(şi tocmai de aceea merită sublinierea) că, în afara eficienţei materiale imediate, practica diverselor biotehnologii implică şi impune progresul indispensabil al cunoaşterii evoluţiei proceselor biochimice implicate. Altfel spus, prin această practică se înţelege în ultimă instanţă " programul " de calcul al proceselor naturale de bioconversie. Faptul are o importanţă colosală căci intervenţia umană în economia biosferei, chiar atunci cînd se face cu bună intenţie, riscă să devină cataclism planetar, dacă nu este dublată de cunoaştere. Aşadar închizînd această parantează, a motivaţiilor principiale, şi revenind la problema în chestiune sunt de reţinut următoarele elemente asupra proceselor discutate. Punctul din care începe asemănarea este dehidrogenarea acidului succinic la acid fumaric şi procesul este desigur o particularizare şi nimic altceva în raport cu spira Lynen. Procesul este o oxidare, dar una nu de tip oxigenant, ci de tip dehidrogenant. In general este important de reţinut acest fapt, deoarece el sugerează un mediu de reacţie mai sărac în oxigen, aşa cum era şi atmosfera de la începutul evoluţiei biosistemelor, adică mai reducătoare. Desfăşurarea propriu-zisă a procesului dehidrogenării catenei alchilice în condiţiile menţionate conduc la o primă observaţie: existenţa unei coincidenţe conformaţionale între cei doi membri marcanţi ai reacţiei: substratul(catena alchilică) şi produsul de reacţie(catena alchilenică). Din procesul dehidrogenării rezultă numai izomerul trans. Este remarcabil faptul că acesta şi este izomerul cel mai stabil, sau, cum s-ar spune, procesul decurge în sensul cel mai probabil(adică natural). Impunerea celeilalte alternative sterice(izomerul cis) ar presupune două condiţiuni : un aport energetic(necesar izomerizării) şi un control permanent al dirijării acestei energii(deci fluxul de energie, elementul caracteristic unui proces metabolic bine definit nu incipient, în curs de formare). Acest lucru ar putea însemna că : fie sistemul viu nu a avut interes în realizarea soluţiei nenaturale, fie că sistemul viu ar fi avut interesul (şi ar fi de găsit argumentele), dar i-a fost imposibil de a o face. Cu alte cuvinte, în această a doua situaţie a fost practicată soluţia procesului trans, deoarece biosistemul nu avea un potenţial bioinformaţional suficient de puternic. Ţinînd seama de vechimea procesului(în fond se vorbeşte de metabolismul primitiv al hidrocarburilor), o asemenea interpretare nu poate fi exclusă. In această situaţie este ca şi cum biosistemul ar fi dorit să smulgă cei doi atomi de hidrogen, însă ar fi simţit nevoia în compensaţie, să nu altereze configuraţia ca-tenei alchilice(fig. 1).

Aceasta ar fi de fapt, un compromis informaţional: catena este dehidrogenată, dar îşi păstrează configuraţia. Global, procesul s-ar rezuma la o scurtare imperceptibilă a catenei şi bineînţeles o creştere a nesaturării echivalente cu o unitate. Despre scurtarea

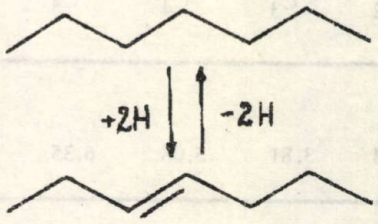


Fig. 1

catenei se poate spune că într-adevăr, la începutul evoluţiei(să zicem la o catenă C_{24}) catena se scurtează prin dehidrogenare sub 1%, în timp ce în zilele noastre, cînd catenele groase au ajuns mai scurte(să zicem C_{16}), catena se scurtează cu 1%. Cu alte cuvinte, odată cu evoluţia(restrictivă pentru lungimea catenei) se amplifică şi ponderea scurtării catenei. O situaţie exactă a acestui fenomen în seria C_1 - C_{31} se poate observa în tabelul 1, în care sunt prezentate lungimile normale ale catenelor alchilice şi valorile procentuale ale scăderii acestor lungimi, prin introducerea unei legături duble.

Deci, odată cu evoluţia, biosistemului nu îi mai este util "să păstreze secretul operaţiunii", el operînd o schimbare vizibilă, al cărei control acum şi-l poate asuma(ca urmare a creşterii potenţialului său informaţional). Datorită implicaţiilor informaţionale, la începuturile lor procesele biochimice s-au desfăşurat mult mai aproape de procesele chimice obişnuite(ca tip de mecanism), de care s-au separat cu o anumită dificultate. Această dificultate era deriva din greutatea biosistemelor de a se autostructura şi de a se separa de mediul inanimat. La început, pînă la un anumit punct, era mai convenabil pentru biosisteme, să lase grija desfăşurării propriilor procese chimice pe seama legilor chimiei. Este posibil ca în această etapă eforturile biosistemelor să se fi concentrat într-o altă direcţie, mult mai dificilă şi mai solicitantă atunci. Ar fi, desigur, interesant să se cunoască acea "prioritate" a acelui timp al evoluţiei. Considerînd, deci, în mod concret chestiunea hidrogenare-dehidrogenare, ar mai fi de observat că în cazul "cis" procesul ar fi avut o facilitate sterică de reacţie, care totuşi nu a putut fi valorificată(poate şi datorită unui cost energetic prea mare pentru biosistem în acel moment). In cazul unui derivat cis ar fi apărut o zonă de acces(la legătura dublă) foarte mare .Acest fapt reiese, probabil, suficient de clar din figura 2.

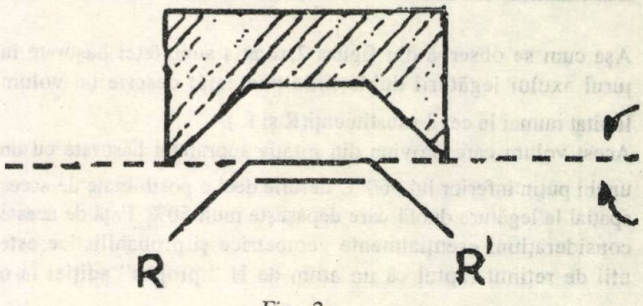


Fig. 2

Tabelul 1

VARIAŢIA LUNGIMII ALCANILOR, *L* (EXPRIMATĂ IN NUMĂR DE ATOMI DE C, C_x, ŞI IN Å), PRIN INTRODUCEREA UNEI LEGĂTURI DUBLE
VARIAŢIA Δ L, SE EXPRIMĂ PROCENTUAL FAŢĂ DE LUNGIMEA ALCANULUI ŞI ESTE NEGATIVĂ

L (nr.)	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
L (Å)	2,54	3,81	5,08	6,35	7,62	8,89	10,16	11,43	12,70	13,97
Δ L(%)	8,07	5,38	4,03	3,22	2,69	2,30	2,01	1,79	1,61	1,46

L (nr.)	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}
L(Å)	15,24	16,51	17,78	19,05	20,32	21,59	22,86	24,13
Δ *L*(%)	1,34	1,24	1,52	1,07	1,00	0,95	0,89	0,85

L(nr.)	C_{20}	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}	C27
L(Å)	25,40	26,67	27,94	29,21	30,48	31,75	33,02	34,29
Δ *L*(%)	0,80	0,76	0,73	0,70	0,67	0,64	0,62	0,59

L(nr.)	C_{28}	C_{29}	C_{30}	C_{31}
L(Å)	35,56	36,83	38,10	39,37
Δ *L*(%)	0,57	0,55	0,53	0,52

Aşa cum se observă din figura 2, rotaţia suprafeţei haşurate în jurul axului legăturii duble(linia punctată) descrie un volum limitat numai la cei 2 substituenţi(R şi R').

Acest volum, care provine din rotaţia suprafeţei haşurate cu un unghi puţin inferior lui 360°C descrie deci o posibilitate de acces spaţial la legătura dublă, care depăşeşte mult 50%. Faţă de aceste consideraţiuni esenţialmente geometrice şi probabilistice, este util de reţinut faptul că un atom de H " propus" adiţiei la o legătură dublă de către o enzimă, pare să se adreseze mai curînd unui izomer cis. De asemenea, un atom de hidrogen, care s-ar ataşa neenzimatic la o legătură dublă, ar necesita mai puţin spaţiu şi ar fi deci mai " dispus" să "difuzeze" în lungul unei structuri trans(atomul de H cu volum mic şi mobilitate mare, poate urma drumul "întortocheat" al structurii trans. Din punct de vedere al structurii spaţiale, izomerul cis ar fi necesitat o structură enzimatică foarte simplă(fig.3).

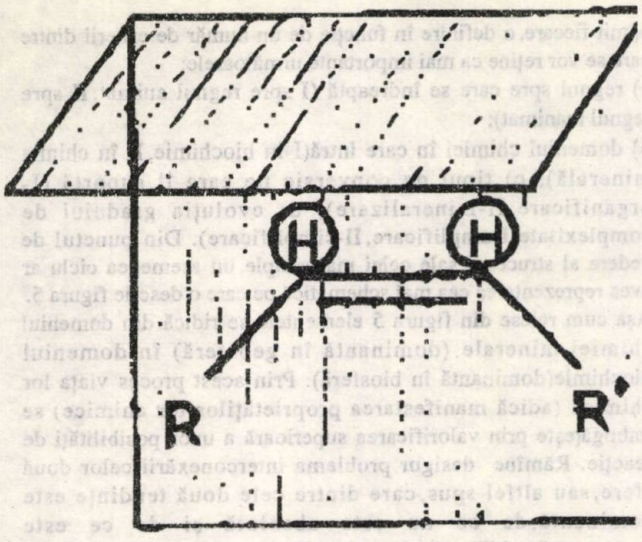


Fig. 3.

Aceasta ar fi fost o structură pe plan pliat(deci relativ uşor realizabilă). In realitate, însă, se observă că nu a avut loc dezvoltarea biocatalizei cis, ci din contră a celei trans, mult mai complicată. Deci modelul cis nu a fost practicat. A fost respins? Nu. El nu a putut fi realizat, şi din acest motiv atunci cînd biosistemul a fost capabil să edifice un sistem enzimatic, l-a realizat după modelul trans, care datorită unei lungi implicări metabolice intra deja în rutina biosistemului.

Aşa se explică faptul că unii posibili participanţi la centrul activ(nicotinamida, acidul lipoic) ar fi fost mai compatibili cu structura cis, dar ei sunt de fapt ulteriori formării acestui sistem enzimatic. In fine asupra hidrogenării legăturii duble C=C din catena alchilică sau a celei O=O din molecula O_2 prin intermediul FMN(FAD) se poate face observaţia că în molecula cosubstratului este activă în proces o zonă de tip trans dienic, în care are loc un proces(evident reversibil ca majoritatea proceselor enzimatice) de adiţie 1-4 (cu formare consecutivă a unei legături duble 2-3).Este interesant de reţinut faptul că pentru o structură dienică adiţia 1-4 este mai favorizată de structurile cisoidale, în timp ce pentru aceste procese enzimatice structura transoidală se dovedeşte calea urmată de evoluţia biosistemului. Acest model este schematizat în figura 4.

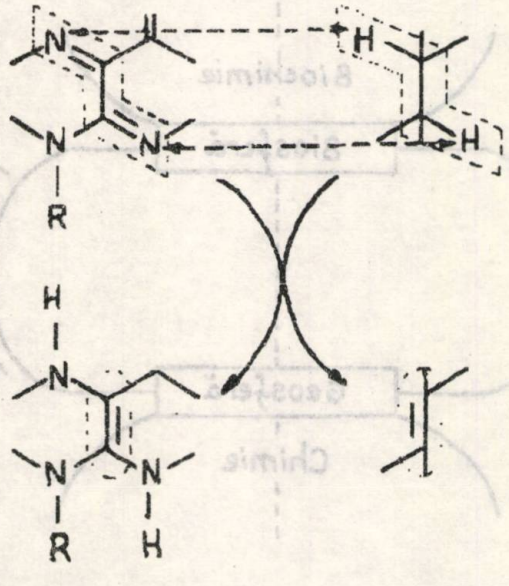


Fig. 4.

Aşa cum se poate observa în figura 4, există două zone de reacţie de tip trans superpozabile(reprezentate în figură prin contururi punctate), între care se dezvoltă procesul de adiţie(a cărui direcţie se materializează prin săgeţile punctate, amicefale). Sfîrşitul reacţiei(de fapt un transfer al unei legături duble de la cosubstrat la substrat şi în acelaşi timp transferul unui mol de hidrogen de la substrat la cosubstrat) determină apariţia în cele două molecule a două zone egale de nesaturare(reprezentate figurativ prin contururi punctate).In ambele etape între cosubstrat şi substrat se constată o perfectă simetrie. Reprezentarea din figură serveşte mai mult procesul dehidrogenării unei catene alchilice, dar în principiu substratul ar putea fi egal de bine şi H_2O_2. Mai este totuşi necesar, ca în aceeaşi ordine de idei a caracterului arhaic al translocaţiei atomilor de hidrogen prin intermediul FAD(FMN), să se facă menţiunea că la respectivul proces participă într-o anumită manieră şi Mo. Acesta este bine cunoscut pentru largul joc valenţial pe care îl practică(materializat şi prin numărul mare de compuşi pe care îi formează, precum şi pentru uşurinţa cu care aceştia trec la un regim abundent de transformări reciproce).Dacă se va ţine seamă şi de faptul că acest element este un element relativ greu(biosistemele, de regulă se edifică din elemente uşoare), atunci va apărea încă şi mai probabilă ideea că translocarea hidrogenului prin acest cofactor constituie o posibilitate mai curînd a începuturilor vieţii, decît a etapelor mai recente ale evoluţiei. Aceasta nu însemnează însă că acest proces arhaic nu ar avea propria lui evoluţie.. De altfel, pentru sistemele vii, asemenea situaţie nu ar fi o noutate, coexistenţa unui mecanism ancestral, cu unul "modern", fiind o practică frecventă(vezi cazul eredităţii extracromozomiale, care coexistă în paralel cu organizarea cromozomială a genomului. Insistenţa asupra acestor chestiuni, care ţin de ciclităţile implicate în circulaţia C şi H în biosferă şi regnul mineral, poate părea exagerată. De fapt importanţa acestor două elemente organogene ar putea fi cu greu înţeleasă, altfel decît urmărind circulaţia lor şi mai ales modul de traversare a graniţei viu/inanimat. In decursul evoluţiei se pot surprinde chiar schimbări ale rolului pe care aceste elemente îl joacă în economia naturală a biosistemelor. Este, de exemplu, un fapt bine stabilit rolul jucat de carbon în realizarea structurilor de rezistenţă mecanică(mai ales sub forma polizaharidelor parietale). Acest rol este asociat, aşa cum se poate constata cu uşurită, mai ales formelor de viaţă iniţiale. Odată însă cu evoluţia au loc două procese concomitente şi intercorelate. In primul rînd hidraţii de carbon (de fapt polimerii lor) pierd această funcţie în favoarea unor compuşi ternari (proteinele). In al doilea rînd hidraţii de carbon îşi amplifică în consecinţă rolul de material energetic. Din perspectiva acestui proces se poate observa că ieşirea din componenţa biosistemelor(sau în orice caz diminuarea sa cantitativă) a compuşilor polizaharidici de slabă convertibilitate, determină de fapt o accelerare globală a circulaţiei carbonului. Prin urmare se poate afirma că odată cu evoluţia biosistemelor, viteza de circulaţie a carbonului se accelerează în mod apreciabil.Pe de altă parte extinderea rolului jucat de azot în realizarea structurii biosistemelor, fapt reflectat de corelarea tot mai strictă a aminoacizilor şi a bazelor nucleice, însemnează în acelaşi timp şi o accelerare a circuitului azotului în natură. In aceste condiţiuni se impune constatarea că una din legile evoluţiei biosistemelor ar fi scăderea rolului compuşilor de foarte mare stabilitate şi cu posibilităţi informaţionale reduse(homopolimeri) în favoarea compuşilor mult mai convertibili şi cu posibilităţi informaţionale mai ample (heteropolimeri) şi o accelerare a circulaţiei materiei(a circuitelor naturale ale elementelor). Acestui fapt i s-ar putea prevede chiar şi o consecinţă, care ar putea fi o viitoare direcţie de evoluţie a biosferei: antrenarea unui număr sporit de elemente în ciclurile biogeochimice. Faptul nu ar avea nimic surprinzător, el putînd fi o consecinţă a creşterii naturale a potenţialului informaţional al biosistemelor odată cu evoluţia lor. Nu este greu de observat că unele elemente dintre cele mai grele intră în metabolism la

început în mod substitutiv şi sfîrşesc (cît se poate vorbi de sfîrşit într-un proces ca evoluţia) prin a-şi manifesta propriile capacităţi chimice. Un asemenea caz este, de exemplu, Se , care în anumite situaţii (şi numai între anumite limite) poate înlocui S. Această situaţie de substituent pasiv este dificilă pentru biosisteme, care trebuie să supravegheze "neutralitatea" Se, element mai greu, adică avînd o structură mai complicată şi prin urmare şi posibilităţi chimice superioare, a căror manifestare necontrolată ar avea consecinţe negative pentru funcţionarea biosistemelor. De fapt situaţia de substituent pasiv, care acţionează după modelul chimic al S, nu durează mult, căci se trece destul de rapid la manifestări caracteristice, prin care el depăşeşte de o manieră caracteristică sulful. Astfel, de exemplu, cazul selenoperoxidazei ilustrează o direcţie în care sulful (posesor al unei chimii proprii de o mare complexitate) nu a fost capabil să se implice, în pofida uriaşului timp petrecut în componenţa biosistemelor precum şi a serioasei sale participări, la procesele redox.Desigur, exemplele ar putea continua, dar fără ca prin aceasta relevanţa principiului să crească. Ar fi de asemenea interesant (şi totodată instructiv) să se arunce o scurtă privire şi asupra felului în care biosistemele privesc chiar elementele foarte simple, sau altfel spus cum evoluează percepţia chimiei unui anumit element în raporturile sale cu biosistemele.

Revenind foarte pe scurt la problema translocaţiei hidrogenului în biosisteme, se observă că iniţial acesta a fost manevrat mai ales ca proton, pentru ca apoi să apară cosubstraturi, care să manevreze concomitent atît protoni cît şi hidruri (vezi nicotinamid derivaţii). In cele din urmă apare posibilitatea translocaţiei ionului hidrură(vezi cobalamin derivaţii). Acest ultim caz constituie corolarul unui proces evolutiv, în respectivele mecanisme se implică desigur şi un centru pozitiv de sarcină, dar care nu mai este H^+. Totodată, cofactorul utilizat posedă o structură de o complexitate mai mult decît impresionantă şi care nu putea să nu fie rezultatul unei evoluţii foarte laborioase. Din perspectiva legilor biomimetismului , această structură, care este o reflectare(cu mijloacele biosistemelor) a structurii ionului H^-, ar putea avea ceva de spus asupra felului, în care biosistemele privesc această formă de prezentare a H. In orice caz este evident faptul că, la începutul evoluţiei, ciclul unui anumit element este pus în mişcare de acele proprietăţi chimice, care îi sunt mai caracteristice şi predominante statistic. Cu timpul însă circulaţia elementului se amplifică tocmai prin mobilizarea acelor proprietăţi a căror manifestare necesită condiţiuni mai speciale.

Dar aceasta nu face decît să dovedească odată în plus faptul că motorul acestor circuite este potenţialul bioinformaţional. Odată cu amplificarea acestui potenţial se produce şi accelerarea circulaţiei elementelor şi totodată mobilizarea unor căi biochimice mai deosebite, conform principiului că, în general, evoluţia se măsoară prin gradul de amplificare a complexităţii structurale. Evoluţia însemnează deci utilizarea unor elemente din ce în ce mai evoluate(cu o complexitate structurală mai mare). Dar această cursă evolutivă comportă antrenarea unui număr tot mai mare de elemente în procesul circulaţiei biosferei. De fapt, foarte exact vorbind, ar trebui să se facă referiri la un anumit tip deosebit de cicluri biologice şi anume ciclurile biogeochimice.Acestea se caracterizează prin circulaţia elementelor chimice printr-un mecanism bipolar, adică între cele două regnuri, regnul mineral(sau inanimat adică geosfera, şi regnul animat (sau biosfera). Aceste cicluri, indiferent de morfologia lor cunosc două sensuri complementare interconectate:de la geosferă la biosferă (I) şi de la biosferă la geosferă(II). Aceste două sensuri de mişcare a elementelor (dar egal de bine se poate spune şi a informaţiei) sunt cele mai caracteristice pentru ciclul biogeochimic, deşi în sensul strict spaţial mişcarea elementelor la nivelul scoarţei se poate desfăşura pe verticală, pe orizontală sau în cele două sensuri definite de uscat şi apă. Cele două sensuri considerate anterior, admit fiecare, o definire în funcţie de un număr de criterii dintre care se vor reţine ca mai importante următoarele:

a) regnul spre care se îndreaptă (I spre regnul animat, II spre regnul inanimat);

b) domeniul chimiei în care intră(I în biochimie, II în chimia minerală); c) tipul de conversie pe care îl suportă (I-organificare, II-mineralizare); d) evoluţia gradului de complexitate(I-amplificare, II-simplificare). Din punctul de vedere al structurii sale celei mai simple, un asemenea ciclu ar avea reprezentarea cea mai schematică pe care o descrie figura 5.

Aşa cum reiese din figura 5 elementele se ridică din domeniul chimiei minerale (dominantă în geosferă) în domeniul biochimie(dominantă în biosferă). Prin acest proces viaţa lor chimică (adică manifestarea proprietăţilor lor chimice) se îmbogăţeşte prin valorificarea superioară a unor posibilităţi de reacţie. Rămîne desigur problema interconexării celor două sfere, sau altfel spus, care dintre cele două tendinţe este dominantă, de ce nu este absolută şi de ce este contracarată(echilibrată) de cealaltă?In această ordine de idei s-ar putea formula întrebarea de ce din totalul elementelor chimice, doar o cantitate foarte mică participă la travaliul biotic, iar cînd o face, o face limitat, adică revenind în regnul mineral după un timp relativ scurt. Poate ar fi corect să se observe că numai mediul organic favorizează manifestările chimice mai rafinate ale elementelor, iar pentru aceste manifestări este necesară o anumită cantitate minimă de materie organică. De asemenea s-ar putea presupune că un element nu poate suporta un timp prea mare starea de "efort intelectual " impusă de participarea la realizarea unei structuri vii, adică ar avea o capacitate limitată de încărcare informaţională(deşi poate că după o vreme de repaos aceasta s-ar regenera). De asememea se pune şi problema inversă, aceea a rămînerii elementelor numai în starea anorganică. Acest fapt apare drept catastrofal şi sugerează un proces de anulare a evoluţiei. Intr-o asemenea situaţie oricare ar fi elementul considerat, este imposibil să nu se observe că el va rămîne în limitele unei activităţi chimice modeste, care îl angajează în reacţii relativ simple şi în decursul cărora nu se pot sesiza variaţii vizibile ale informaţiei. Anumite proprietăţi chimice, în stare naturală, nici nu se poate spune că se manifestă(în sensul că, deşi posibile în natură unele reacţii nu se produc). Un asemenea exemplu ni-l oferă Fe şi S, care pot forma compusul roşu a lui Gmelin(1), dar care compus în natură nu se

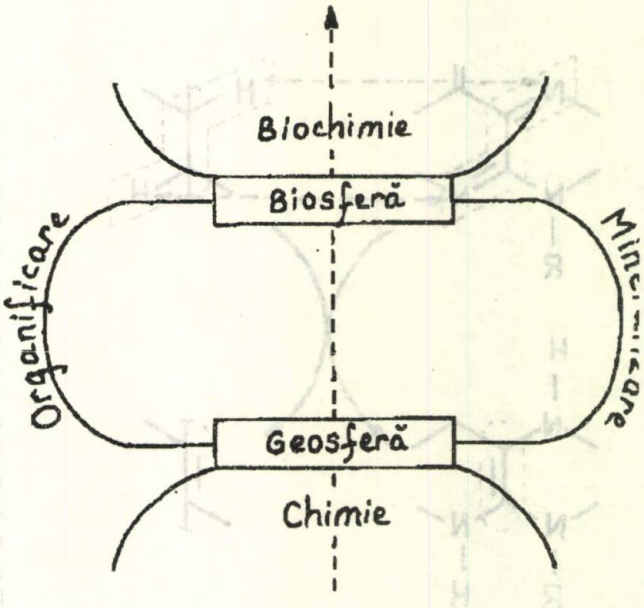


Fig. 5.

găseşte. Totuşi întemeiată pe tendinţa sa naturală de formare"memoria chimică ancestrală" a biosistemelor extrage această informaţie din "ereditatea " celor două elemente şi pe baza ei perfecţionează modelul compusului roşu a lui Gmelin şi creează în etapa biochimică de evoluţie, acea minune care se numeşte feredoxina. In strucutura feredoxinei funcţiunile elementelor(sau mai precis atribuţiunile lor chimice)sunt extrem de riguros delimitate şi exploatate după un sistem exemplar organizat, astfel încît să se atingă eficienţa maximă. Desigur, desfăşurarea ciclurilor biogeochimice a fost determinată de formarea biosferei, elementul cel mai recent şi mobil al acestui mecanism de circulaţie a materiei. Acest fapt, este nu numai un fapt singular determinant de existenţă pentru ciclurile biogeochimice, el este un factor permanent, care în egală măsură este responsabil şi pentru continua schimbare a acestor cicluri. Căci aceste cicluri vor avea mereu o fizionomie, care va reflecta schimbările survenite în biosferă. Este momentul să se atragă atenţia asupra acestor schimbări, care, mai ales în prezent, se încadrează în două categorii. Este vorba de schimbările evolutive şi de schimbările restrictive. Primele derivă din procesul normal şi continuu al evoluţiei biosferei şi au în general, din punct de vedere practic(dar şi al cunoaşterii) un sens pozitiv. Cea de a doua categorie de schimbări derivă din alterările biosferei şi tind să o degradeze avînd prin urmare un efect practic negativ(şi de asemenea îngreunînd procesul cunoaşterii cu un arte fact). Ambele însă fiind schimbări reale contribuie la imaginea reală a biosferei şi prin reflexie la schimbarea cursului ciclurilor biogeochimice. Din punctul de vedere al existenţei acestor cicluri biogeochimice este corect să se menţioneze faptul că unele elemente(cum ar fi Si, S, P etc.), care au o anumită participare la structura biosistemelor, ar putea să pară a-şi fi încheiat evoluţia biochimică. Faptul ar părea contrar existenţei unei chimii foarte bogate a acestor elemente. Ar fi o eroare.Este vorba poate mai curînd numai de o încetinire a acestei evoluţii biochimice(adică a exploatării lor de către biosisteme) şi de fapt trebuie, în cele din urmă, corelat cu viteza proprie de evoluţie a biosistemelor în particular şi a biosferei în general. Care este puterea necesară unui sistem pentru a studia chimia a 10 elemente şi care este puterea necesară aceluiaşi sistem pentru a studia 100 de elemente ? In plus, apariţia fiecărui nou element luat în studiu complică problema cu încă un set de corelaţii, care conduce la revizuirea întregului sistem informaţional în raport cu "noul venit" . De aceea se poate anticipa că, într-un viitor oarecare, chimia sulfului sau a siliciului se vor putea regăsi în anumite "direcţii de cercetare" materializate de evoluţia biosferei. Să reţinem că Equisetaceaele, Gramineaele şi Cyperaceaele "studiază" de o bună bucată de timp chimia siliciului şi au ajuns la rezultate pe care Diatomeaele acum le-ar invidia, căci la început SiO_2 era utilizat pasiv, în timp ce în prezent el este translocat cu mare viteză şi în cantităţi mari, ceea ce exclude utilizarea exclusivă a proceselor fizice . Acest transport trece în mod evident printr-o zonă densă a chimiei organosilicice. Chimia sulfului a rămas ferm ancorată în zona metabolismului bacterian chemoautotrof, dar s-a extins şi în cadrul fungilor unde instalarea sa a fost favorizată, poate, de absenţa fotosintezei. Este greu de evaluat care va fi viitorul diferitelor tipuri de metabolisme, dar este de o mare importanţă practică, deoarece viitorul industriei depinde hotărîtor de aceste cunoştinţe. Căci mileniul III va fi mileniul supravieţuirii prin cunoaştere, deoarece pericolul anulării biosferei este rezultatul agresiunii ignorante şi nepăsătoare.

Bibliografie

1. STRĂJESCU, M. şi TOADER, F., Elemente de chimie bioanorganică, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1979, p.320.

M. ZAMFIR

Estimarea marilor investiţii - ştiinţă sau artă ?

Rubrica "Direcţii în management" din numerele 2 şi 3 (februarie, martie 1992) a revistei Hydrocarbon Processing prezintă un articol referitor la estimarea investiţiilor legate de construirea unei instalaţii de prelucrare a hidrocarburilor. Articolul este semnat de Arthur E. Kerridge, consultant în engineering şi management la Houston, Texas. Autorul, cu o experienţă de peste 30 de ani în engineering, este coeditor al cărţii Engineering Construction Project Management.

Se prezintă în continuare un rezumat al articolului semnat de Arthur E.Kerridge în numerele 2 şi 3, din februarie-martie 1992, al revistei Hydrocarbon Processing.

Calitatea şi valoarea unei informaţii disponibile după un proiect, timpul şi efortul depus pentru obţinerea acestei informaţii depind de iscusinţa şi experienţa estimatorului. Concret, estimatorul trebuie să cunoască colaboratorii principali la costul proiectului, modul de interacţiune şi modul cum cheltuielile dintr-un domeniu pot fi afectate de o schimbare în alt domeniu. Estimarea necesită o abordare maxim-minim, în care eforturile se concentrează asupra elementelor de mare cost şi cost scăzut, fiecare din acestea fiind studiate separat sau extrapolate. La simplitatea estimării se adaugă ceea ce se poate observa, dar aceasta nu este totul. Un bun estimator trebuie să fie capabil să extrapoleze, să observe ceea ce nu se vede şi să extindă costurile pentru a permite interacţiunea lor cu altele.

Există estimatori de mai multe genuri şi nivele. La nivelul de bază sînt aceia care măresc valoarea cantităţilor, corespunzător cu proporţia instalaţiei şi sporesc costurile. Oricine poate aprecia cu o documentaţie completă a cantităţilor şi cu abilitatea de a adăuga. Pe nivelul cel mai sofisticat sînt estimatorii de concepţie, care cu informaţii minime pot realiza estimarea costului total al proiectului. Este mai dificil a indica estimativ costul total al proiectului cînd se dispune numai de noţiuni. Managerii vor şti cum să aprecieze. Deşi oamenii de afaceri se bazează pe estimatori pentru a şti cît de mare va fi costul, managerii asociaţi proiectului de execuţie trebuie să aibă o bună cunoaştere a relaţiilor de interferenţă a costurilor proiectelor, în special managerul de proiect responsabil cu aprobarea şi controlul costurilor. El trebuie să prevadă impactul deciziilor şi acţiunilor sale asupra costului probabil. El trebuie, de asemenea, să fie capabil a trece în revistă şi a reveni asupra unei estimări cu iscusinţă şi în cunoştinţă de cauză. Deşi un manager de proiect nu poate face estimări fizice, el trebuie să ştie cum se fac acestea, punctele critice şi costurile susceptibile în diferite domenii.

Informaţia primară. Proprietarii au nevoie de estimări primare ale proiectelor, din mai multe motive. Cînd proiectul este încă în faza de concept un proprietar are nevoie cel puţin de un cost aproximativ pentru a hotărî posibilitatea realizării proiectului. Costurile de investiţie vor afecta finanţele şi costul de producţie şi dictează profitabilitatea proiectului. In cazul în care proiectul continuă, estimarea este cea care controlează fezabilitatea şi profitabilitatea proiectului.

O estimare este necesară pentru planificare detailată a capitalului rulat şi controlul cheltuielilor. Acest proces gradat al estimărilor continuă pe măsură ce proiectul se definitivează şi nu se opreşte decît la desăvîrşirea calculelor financiare.

Cînd un patron vrea să ştie cît îl va costa, el se adresează de obicei proiectantului/constructorului companiei respective, pentru sfaturi. In acest moment începe parcă un joc: intuind un posibil contract, proiectantul/constructorul va încerca să-l convingă pe proprietar că are mare experienţă şi sînt necesare expertize şi reconsiderări asupra proiectului. Ei vor fi prevăzători şi nu vor declara costuri definitive. Se poate întîmpla ca proiectul să fie dat peste cap sau ca proprietarul să mai dorească să se adreseze altui proiectant/constructor. Uneori estimările privitoare la proiect pot duce la blocarea finalizării acestuia.

In această etapă intervin o mulţime de întrebări: Dacă proiectantul/constructorul doreşte o validare corectă, el trebuie să pună o mulţime de întrebări şi să muncească foarte mult. Dar dacă va pune prea multe întrebări, proprietarul va bănui că nu e prea familiarizat cu proiectul şi că nu va depune prea mult efort de estimare, pînă cînd nu va şti că va fi foarte bine plătit. Proprietarii au o nejustificată încredere în proiectanţi/constructori, iar aceştia nu vor să le distrugă această atitudine. Un proprietar poate spune : "Vreau să construiesc o rafinărie completă, o instalaţie de rafinare, un complex etilenic sau orice altă instalaţie. Cît va costa?". Atunci proiectantul/constructorul va pune cîteva întrebări legitime : "Ce capacitate să aibă? Ce materie primă vei folosi? Ce producţie şi ce eficienţă aşteptaţi? Ce calităţi de materiale şi la ce standarde doriţi? Unde va fi localizată fabrica şi care sînt condiţiile terenului? Ce facilităţi extra-proces există sau trebuie avute în vedere? Cînd doriţi ca fabrica să devină operaţională?

Inainte de a începe estimarea, multe detalii trebuie clarificate prin întrebări.

Există 5 metode de bază pentru estimarea capitalului de investit pentru instalaţii de prelucrare a hidrocarburilor :

1- costul pe unitatea de produs finit;
2- capacitatea evolutivă a costurilor sau regula factorului 0,6;
3- ajustări de costuri conform unor instalaţii deja construite;
4- estimarea echipamentului, punct cu punct şi a altor materiale şi servicii;
5- estimări de detaliu extrase din schiţe şi specificaţii.

Acurateţea estimărilor creşte de la metoda 1 spre 5 şi corespunzător creşte efortul şi timpul evaluărilor. In faza de proiect se poate face o evaluare realistă. Schema tehnologică va stabili mărimea şi numărul utilajelor necesare, iar costul utilajelor se va lua în costul total de 3-5 ori, deoarece acestea atrag după sine conducte, fundaţie, structuri aferente, aparate de măsură, schemă electrică şi alte servicii. Estimările proiectului primar sînt de obicei exprimate ca factor sau rată de creştere. Precizia acestora depinde de metoda utilizată şi validitatea bazelor de date.

Metoda 1 presupune o dependenţă liniară între costul instalaţiei şi capacitatea ei. Se presupune, de exemplu, că o capacitate de 1500 t/zi amoniac va costa de 1,5 ori mai mult decît o capacitate de 1000 t/zi. Dar, prin comparaţie cu instalaţii similare, se constată în realitate o variaţie de ± 30%.

Metoda 2 este tot o aproximaţie. Astfel, ţinînd cont de regula ei, dacă preţul unei instalaţii de capacitate A este cunoscut, atunci costul unei instalaţii similare B va fi :

$$\text{Cost B} = \text{Cost A} \left(\frac{\text{Cost B}}{\text{Cost A}}\right)^{0,6}$$

Această formulă sugerează o alură logaritmică a dependenţelor capacitate/cost şi este foarte uzuală pentru instalaţiile obişnuite.

Metoda 3 este cea mai bună pentru a găsi o estimare preliminară, atunci cînd costurile de revenire sînt cunoscute de la o instalaţie finalizată recent. Aceste costuri de revenire pot fi ajustate la modul general sau în detaliu, folosind una sau mai multe metode. Trebuie să se ţină seama în acest caz de diferenţele principale între instalaţia de realizat şi cea existentă. Corecţiile trebuie să ţină seama şi de evoluţia în timp a preţurilor.

Metoda 4 este cea mai precisă pentru a asigura estimarea unei noi instalaţii, fără să se recurgă la timpul îndelungat şi cheltuielile sociale din cazul metodei 5 - în cazul cînd sînt disponibile costuri de revenire recente ale unor instalaţii de acelaşi profil şi aceeaşi mărime. Proiectarea preliminară trebuie să înceapă de la etapa în care fiecare utilaj poate fi definit şi dimensionat. Se fac estimări individuale şi toate costurile auxiliare se stabilesc prin factorizarea (multiplicarea) costului utilajului. Metoda 4 reprezintă o importantă tehnică de estimare a costurilor preliminare şi e folosită deopotrivă de proiectant/constructor şi patron. Această metodă este foarte utilizată, de asemenea, pentru verificarea rapidă a estimărilor făcute prin alte metode, sau pentru o predicţie a marjei costurilor în timpul execuţiei proiectului.

Metoda 5, adeseori considerată o estimare definitivă, necesită o vastă activitate de engineering, detaliu cu detaliu, de la punctul în care intră materia primă (conducte, diagrame) şi pînă la localizarea în teren a instalaţiei. Se vor folosi preţurile fiecărui utilaj şi material în parte. Toate costurile indirecte vor fi estimate tot individual. Estimările definitive necesită o finalizare în proporţie de 25-40% a activităţii de engineering. De asemenea, necesită investiţii pentru fiecare oră de lucru a proiectantului. Majoritatea patronilor doresc indicaţii precise asupra capitalului probabil investit, înainte să cheltuiască bani pentru aceste estimări definitive.

In ceea ce priveşte precizia estimărilor, metodele 1 şi 2 oferă doar o idee pentru estimarea cheltuielilor de capital. Metodele 3 şi 4 aduc o creştere a preciziei, dependentă de instalaţii similare. Se impun corecţii cum ar fi aşezarea instalaţiei, condiţiile terenului, sursele de materiale, disponibilitatea forţei de muncă, productivitatea în diferite variante de proces etc.

Metodele 1-4 nu ţin seama de facilităţile exterioare proceselor, ci se limitează la procesul în sine. De aceea, pentru o privire de ansamblu trebuie stabiliţi anumiţi factori. Localizarea, terenul, topografia şi utilităţile economice trebuie avute în vedere, diferit, de la caz la caz. Este greu, prin urmare, a se stabili factori adecvaţi realităţii concrete.

Cît de precisă este o estimare precisă? O estimare corectă necesită o multitudine de informaţii. Pentru o estimare definitivă cu precizia 10-20% este necesară o cheltuială de 25-40% din totalul costului de engineering. Dacă acest cost este de 10% din totalul costului proiectului, se vor cheltui 2,5-4% din totalul costului proiectului înainte de a avea o estimare definitivă.

Pentru un patron, ce doreşte estimări definitive, precizia trebuie ajustată cu ± 5%, dar o ajustare de ± 10-20% este mai realistă. In anii '60, o estimare definitivă putea fi precisă cu o eroare de ± 5%. Aceasta în cazurile cînd condiţiile şi preţurile rămîneau stabile, iar instalaţiile erau aproximativ simple. In condiţiile actuale instalaţiile sînt cu mult mai complexe, iar condiţiile şi preţurile sînt mult mai supuse schimbărilor. Proliferarea cerinţelor de reglare şi oscilaţiile bruşte în economie introduc multe incertitudini. Dacă economiştii nu pot prezice pentru săptămîna următoare creşterea sau scăderea ritmului dobînzilor, ce şansă poate avea prevederea ritmului de muncă pentru următoarele 12-18 luni?

Se presupune că proiectantul/constructorul furnizează patronului estimarea preliminară, care sprijină fezabilitatea proiectului. Decizia este de a continua. Patronul vrea imediat să stabilească costul definitiv şi pentru aceasta are o serie de posibilităţi. El poate cere proiectantului/constructorului să pregătească o estimare definitivă şi să prevadă o valoare fixă, sau este de acord cu o marjă de siguranţă faţă de valoarea fixă, care va face ca proiectantul/constructorul să obţină o bonificaţie în cazul cînd costul este sub marja de siguranţă a valorii fixe, sau să primească penalizare în cazul în care costul final depăşeşte această marjă.

O alternativă pentru patron este licitaţia de oferte, din care acesta o poate alege pe cea mai bună. Din punctul de vedere al patronului avantajul este că el poate obţine o ofertă competitivă de la doi sau mai mulţi proiectanţi/constructori. Dazavantajul constă în faptul că timpul necesar pentru pregătirea şi evaluarea ofertelor se adaugă la norma pentru proiectul final. Unii patroni îşi dau seama că preţul timpului este mai mare decît compensarea prin reducerea costurilor, folosind oferte competitive.

In condiţiile acestea, la nivelul cerinţelor actuale, un ghid managerial al marilor investiţii este absolut necesar, chiar dacă are mai mult un caracter orientativ şi prevenitor. Acest ghid managerial se referă la estimările, ce trebuie făcute pentru realizarea unui proiect de anvergură, care, pe lîngă echipamente şi conducte de legătură, vor include şi sisteme de construcţii civile, aparatură electrică şi de prevenire a incendiilor etc.

Sistemele de construcţii şi instalaţii civile includ: fundaţii, suprastructuri din beton (dacă nu se estimează ca fier-beton), excavaţii, şanţuri, pavaje, drumuri, căi ferate etc. De obicei, elementul principal în preţul de cost este fundaţia. Aceasta depinde de localizarea şi natura terenului. Un sol deosebit de dur, sau de moale, necesită cheltuieli suplimentare. De asemenea, construcţia pe locul unei foste construcţii ridică multe alte probleme. Se pot ivi dificultăţi şi cu umiditatea solului, care necesită obligatoriu sisteme de drenaj. Totodată, impunerea îndepărtării materiei excavate şi depozitării în locuri "sigure" ridică probleme de protecţie a mediului înconjurător.

Proiect preliminar. Sînt necesare proiecte preliminare, care să indice competitivitatea între greutatea utilajelor şi structurilor, înălţimea acestora, de pe o parte, şi factorii terenului şi climei pe de altă parte. Se impune totodată, estimarea volumului de materiale, ce vor fi excavate şi vehiculate, volumul de beton necesar conform dimensiunilor fundaţiei - clasificate în mari, medii şi mici.

Este necesară şi estimarea numărului pilonilor de susţinere, număr aproximativ prin împărţirea greutăţii totale a instalaţiei de construit la capacitatea de rezistenţă a stîlpilor cu susţinere. Şanţurile de drenaj, căile ferate, vehicularea betonului se fac prin măsurători şi studii ale terenului, ridicări de planuri.

Costurile materialelor civile. Betonul are ponderea cea mai importantă în totalul materialelor civile. Pentru lucrările domestice (civile), betonul este realizat din surse locale. Intotdeauna trebuie specificate tipul şi calitatea betonului. Pentru fundaţii mari, trebuie amenajate la faţa locului instalaţii de preparare a betonului finit din cel brut. De aceea se impune estimarea costului acestor echipamente pentru durata de folosinţă a lor. Aceste prime estimări nu pot aştepta estimările globale, finale. Trebuie să se estimeze şi preţul nisipului prelucrat cu un anumit procent din preţul metrului cub de beton. Dacă nisipul prelucrat se face pe şantier, manopera trebuie inclusă în plata forţei de muncă.

Construcţiile. Construcţia propriu-zisă se estimează separat de costul materialelor civile şi necesită un subcontract separat. Dacă clădirile nu au nimic special (cum ar fi protecţia anti-explozie), atunci metode uzuale, pe calculator, vor fi simplu de folosit - atît pentru materiale, cît şi pentru ridicarea propriu-zisă a construcţiei.

In general, preţul construcţiilor ridică costul total al investiţiilor. Dat fiind faptul că ele nu produc numic, preţul lor trebuie minimalizat pe cît posibil. Există tendinţa de a alege prefabricate ieftine, la cel mai mic preţ pe metrul pătrat. Dacă în faza estimărilor, preţul lor este modic, în faza de proiect acesta creşte foarte mult. Se simte nevoia unei estetici corespunzătoare, a nevoii de confort minim. Totul trebuie să placă ochiului, de

aceea este greu de prevăzut de la început care va fi factorul de creştere a preţului construcţiilor.

Sistemele electrice. La baza evaluării materialelor electrice stau: diagrame, care indică puterea electrică alimentată, transformatoarele aferente, întrerupătoarele, centrul de control şi distribuţie al sistemului electric. Estimarea mai necesită cunoaşterea puterilor nominale ale tuturor consumatorilor din instalaţie - sub formă de listă completă. O altă listă completă se va face cuprinzînd sistemele de urgenţă (generare de energie electrică în caz de pană a sursei principale), sistemele de control şi alarmare, protecţia catodică, suprafaţa şi distanţele drumurilor luminate, sistemul de avertizare luminoasă a avioanelor.

O altă problemă în activitatea specifică de estimare o reprezintă cablurile - dimensiuni şi încărcătură de putere electrică. Prima decizie se face asupra poziţionării acestora: îngropate sau aeriene.

Cea mai mare reţea de costuri o necesită sistemul de control şi indicatoare, la care se va ţine seama de importanţa calităţii şi cantităţii suporturilor acestor cabluri.

Oportunitatea cunoaşterii fiecărui traseu electric, a tipului şi categoriei de cabluri necesare este foarte importantă, şi asta deoarece trebuie ţinut seama de ceea ce permite sistemul clădirilor şi terenul propriu-zis. Schiţarea traseelor electrice este dependentă de proiectul topografic al instalaţiei de bază.

Instrumente de măsură, control şi prevenire. Asigurarea controlului funcţiilor de bază - precum temperatura, presiunea, debitul, nivelul şi analizele - poate fi făcută prin instrumentele adecvate prezentate pe listele specific americane PIDs. In dreptul fiecărui aparat al acestor liste se specifică: dacă este indicare sau control, dacă semnalele sînt locale sau în camere de control (sau în altă zonă a instalaţiei). Fiecare instrument este însoţit de explicaţii privind funcţionarea şi elementele componente (tipul de senzor, transmiţătorul etc.). Supapele de siguranţă se tratează separat, fiind mult mai costisitoare.

Unele instrumente adiţionale nu apar pe listele americane PIDs. De exemplu: sistemele de protecţie, senzori de hidrocarburi şi sistemele de alarmă, controlul situaţiei mediului înconjurător etc.

Cei care estimează instrumentele trebuie neapărat să aibă în vedere controlul automatizat, programabil al procesului (computere şi ordinatoare de proces), cît şi sistemele distributive de control. Aceste sisteme sofisticate pot avea o pondere deosebit de însemnată în bilanţul general al costurilor instrumentaţiei.

O altă pondere însemnată în costurile totale, privind aparatele de măsură şi control, o are reţeaua de interconectare a acestora, în teren şi în tabloul de comandă. In funcţie de poziţionarea pe traseele de conducte a instrumentelor, vor fi necesare cutii de joncţiune a cablurilor, reţeaua de aer tehnic urmînd să servească în mod adecvat necesităţile convertoarelor electro-pneumatice. Presiunea necesară aerului tehnic pentru aparatele de măsură şi control trebuie asigurată cu multă acurateţe, prin conducte speciale.

Toată instrumentaţia de măsură şi control necesită o izolare corespunzătoare (împotriva factorilor de climă ce-i pot afecta precizia), ca şi intervenţii speciale în conducte şi flanşe.

Toate aceste aspecte au contribuţia lor specifică la estimarea globală a aparaturii de măsură şi control, estimări care nu pot fi făcute în mod general, ci particular.

Izolaţii, vopsire şi protecţia contra incendiilor. Izolarea în instalaţie ţine cont de fluxurile reci sau/şi calde. Ea mai depinde de categoria de utilaj izolat: conducte sau utilaje propriu-zise. De obicei există standarde specifice, chiar şi pentru utilaje şi dispozitive mici.

In ceea ce priveşte vopsirea, aceasta se face de obicei înainte ca utilajele să fie montate în teren, dar nu este exclus ca unele ajustări să fie făcute după montarea definitivă a echipamentului (conducte şi utilaje). Vopsirea izolaţiilor se face numai în teren, ceea ce impune condiţii adecvate de lucru.

Sistemele de securitate împotriva incendiilor se referă în primul rînd la vasele sub presiune şi la conductele principale, prin care se vehiculează hidrocarburi. In general, necesarul de astfel de sisteme se face la scară globală, aferentă întregii instalaţii. Costul pentru o unitate anume, multiplicat cu numărul unităţilor periculoase, pot da o imagine apropiată de realitate, pentru întreaga instalaţie.

Cheltuieli cu forţa de muncă în construcţie. După cheltuielile cu materialele, principalul cost în bilanţul general îl deţine forţa de muncă pentru ridicarea instalaţiilor. Conform cu vasta experienţă de profil, s-au stabilit standarde adecvate pentru ora de muncă specifică fiecărui tip de instalaţie. Aceste tarife privitoare la orele de muncă prevăd performanţele, care trebuie atinse în mod specific, care reflectă productivitatea muncii în construcţiile industriale. Fiecare echipament, care compune instalaţia, are un anumit standard privitor la plata muncii pentru punerea acestuia pe poziţie (funcţie de volum, greutate, etc).

Cei care estimează forţa de muncă trebuie să ţină seama de *munca directă*, dar şi de cea *indirectă* (care cuprinde, printre altele: recepţie, depozitarea şi livrarea materialelor pe frontul construcţiei, menţinerea în stare optimă a echipamentelor şi uneltelor de lucru, construirea de anexe temporare ale şantierului etc). Global, munca indirectă reprezintă 12-18 ore, din costul muncii directe.

Unele operaţii incluse la cheltuielile cu forţa de muncă necesită subcontracte specifice, acestea referindu-se la activităţi ca : poziţionarea vaselor pe fundaţii, izolări, vopsire, etc.

O altă sursă de cheltuieli o reprezintă *supervizarea activităţilor de construcţie* - care depinde de structura organizatorică a şantierului. Ponderea medie a supervizării este de 12-14 din costul total al muncii directe. Estimarea trebuie să ţină cont de dinamica salariilor şi a beneficiilor incluse în acestea.

Estimările globale includ şi cheltuielile cu *construcţiile anexe*, care ar fi ateliere de reparaţii, depozite şi antrepozite, birouri pentru supervizori, facilităţi pentru operaţiile de sudură etc. La acestea se adaugă construcţiile care privesc inspecţiile cu raze X, tratamentele la cald, laboratoarele de analize, spaţiile de prim ajutor.

Evaluarea *probabilităţilor de risc* (vreme nefavorabilă, avarii ale utilajelor, greve, lipsă de forţă de muncă etc.) constituie o problemă deosebită, pentru care se folosesc programe pe computer. Costurile de acest tip depind de relaţiile dintre patron şi proiectant/constructor şi ele se încadrează, de obicei, între 5 şi 15% din estimările definitive. Inainte ca estimarea să fie completată şi acceptată ea trebuie supusă unei verificări pe categorii de investiţii şi apoi globale.

După parcurgerea în grabă a tuturor capitolelor se trece la estimarea definitivă. O estimare completă necesită multe informaţii. Există multe necunoscute şi o mulţime din ele constituie factori de risc. Micşorarea riscului şi realizarea unei bune estimări ţin de experienţa proiectanţilor/constructorilor.

Hydrocarbon Processing , febr.-mart.1992, p.135.

C.I.

Conjunctură economică

Reforme economice şi industriale în industria chimică din Polonia

Polonia este una din primele ţări din Europa centrală şi de est care s-a angajat pe calea reformelor juridice, economice şi industriale.

Deschiderea Biroului de consultanţi particulari Bointe Pollena specializat în chimie, farmacie şi cosmetice constituie un început. Cu o cifră de afaceri care, după ce a scăzut în 1990, s-a stabilit în 1991, chimia reprezintă, în termeni de capital, cifre de afaceri şi de exporturi, peste 10% din industria poloneză. Această ramură necesită produse de înaltă tehnicitate şi investiţii pentru modernizarea şi restructurarea unităţilor de producţie sau pentru protecţia mediului înconjurător

Industria chimică actuală nu satisface cererea internă şi are un deficit de produse petrochimice, agrochimice şi farmaceutice

Conştientă de rolul pe care trebuie să-l aibă în Europa, Polonia s-a lansat într-un program ambiţios, avînd în plan de a aduce ţara pe locul întîi în ceea ce priveşte producţia de produse chimice şi petrochimice, printre ţările Europei centrale şi de est, pînă în anul 2000.

Vor fi construite noi instalaţii de cracare reprezentînd o investiţie de peste 3 mrd. $. Capacitatea de rafinare a produselor petroliere va ajunge la ~ 24 mil. t/ an pînă în anul 2000 faţă de 16 mil. t/an în prezent. Această capacitate raportată la cei 38 mil.locuitori ai Poloniei, reprezintă însă capacitatea cea mai mică din Europa. Se prevede modernizarea tehnologiilor de rafinare(la Plock şi Gdansk) pentru a se putea produce carburanţi cu un conţinut mai mic de sulf.

In domeniul petrochimiei, la cel mai mare complex situat la Plock, se va mări capacitatea la una din cele două instalaţii de etilenă existente , de la 300 mii t/an în 1992 la 360 mii t/an în 1994. De asemenea vor fi construite noi instalaţii la Plock, Mazovian , care vor produce: 250 mii t/an etilenă, 120 mii t/an propilenă, 150 mii t/an polietilenă, 80 mii t/an polipropilenă, 60 mii t/an MTBE, 35 mii t/an butadienă. Va fi construit un nou complex petrochimic la Kedzierzyn Blachownice care se prevede să producă : 250 mii t/an etilenă, 120 - 150 mii t/an propilenă, 150 mii t/an polietilenă , 80 mii t/an polipropilenă, 180 mii t/an etilbenzen, 45 mii t/an butadienă.

In domeniul fibrelor sintetice se vor construi noi instalaţii de fire şi fibre nailon la Gorzow Wielkopolski, de fibre poliesterice la Torun, de fibre acrilice la Lodz, de fibre polipropilenice la Sochaczew, Szczecin şi Wroclaw.

In domeniul îngrăşămintelor chimice va fi renovată şi modernizată o instalaţie de uree la Pulawy. Proiectul este susţinut de Banca Mondială şi va necesita o investiţie totală de 60 - 80 mil. $.

Pentru asigurarea acestor dezvoltări, Polonia se bazează, în mare măsură, pe tehnologiile proprii. Societăţile din ţară au intenţia de a colabora cu parteneri din Franţa în speranţa de a obţine în contrapartidă introducerea unor produse din această ţară pe piaţa poloneză.

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.64

L.P.

Evoluţia consumului de energie în Franţa

Consumul de energie în industria franceză a crescut numai cu 0,8% în 1990 faţă de 1989. Acest consum însă a scăzut în unele sectoare ca de exemplu în industria cimentului.

Consumul de produse petroliere a rămas stabil(7,4 mil. tep), cel de gaze petroliere lichefiate în schimb a crescut cu 14,5%. Consumul de combustibili minerali solizi a scăzut cu 3% la 9,3 mil.tep, iar cel de gaze naturale a crescut cu 5,1% la 11 mil.tep. Importul de energie pentru industrie s-a ridicat în 1990 la 57,7 mrd. F în creştere cu 4,6% faţă de anul anterior, din care 26,1 mrd.F pentru combustibili şi 31,3 mrd. F pentru energie electrică. Pentru chimie , petrochimie, produse farmaceutice şi pentru fabricarea îngrăşămintelor, consumul de hidrocarburi ca materie primă a fost de 7,983 mil.tep.

In tabelul 1 se prezintă consumul de energie din Franţa în anul 1990 în industria chimică, pe sectoare de activitate

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.66

L.P.

Perspectivele pesticidelor în SUA

Datorită reglementărilor din ce în ce mai restrictive, piaţa pesticidelor din Statele Unite a stagnat. Specialiştii firmei Frost and Sullivan prevăd totuşi creşterea vînzărilor de pesticide la aproximativ 6,822 mil.$ pînă în 1996.

De la 25 furnizori principali în 1980, numărul a scăzut la 18 la sfîrşitul ultimei decade. Din 1990 pînă în 2000, participarea pe piaţa pesticidelor a şase mari grupuri (Ciba-Geigy, DuPont, American, Cyanamid, ICI, Monsanto, Dow Elanco) va creşte de la 68 la 79%. Numai aceste mari grupuri vor găsi rezervele necesare pentru a investi în cercetare pentru acest domeniu.

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.68

L.P.

Retratarea deşeurilor radioactive

A fost inaugurată uzina de retratare a deşeurilor radioactive UP3 de la Cogema, din La Hague. Cu un cost cu 20% mai mare faţă de previziunile iniţiale, investiţia uzinei a fost de 28 mrd. F, în parte finanţată de clienţi străini.

Asociată cu Uzina UP2 - 800, UP3 va trebui să genereze o cifră de afaceri de 50 mrd. F în următorii 10 ani. De acum pînă în anul 2000 vor fi retratate peste 7000t combustibili în această uzină, cu un ritm de 80 t/an(faţă de 40 t pînă în prezent), cu o producţie de 70 t plutoniu în zece ani. Deja peste 10 t plutoniu sînt depozitate în această uzină, aparţinînd pe jumătate clienţilor străini, ca de exemplu Japonia, Germania, Olanda, Elveţia, Suedia şi Belgia.

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.69

L.P.

Tabelul 1

(mii tep)

Domeniul	Consumul[x/] (exclusiv ca	Energie electrică	Total
Chimia de bază	915	1440	2359
Materialeplastice, elastomeri	871	484	1404
Fire, fibre artificiale şi sintetice	61	80	145
Produse farmaceutice, chimie fină	392	461	863
Ingrăşaminte chimice	1695	344	2031
Pentru alte produse chimice de bază	2818	1534	4488

x) Cărbune, cocs, gaze naturale, combustibil greu, combustibil de uz casnic, butan - propan

Producţia de etilenă şi derivaţi ai acesteia în Japonia în anul 1991

Statisticile publicate de Japan Petrochemical Industry Association pentru anul 1991 prezintă o creştere a producţiei de etilenă, în Japonia, de 6% faţă de anul anterior ajungînd la 6, 1 mil.t.

MITI intenţionează să reducă producţia dar pînă în prezent nu s-a remarcat această tendinţă.

Producţia de etilenglicol a crescut cu 22 % ajungînd la 609 mii t. In domeniul polimerilor pe bază de etilenă, s-a remarcat o creştere de 4,4% a producţiei de polietilenă de densitate înaltă, ajungîndu-se la 1, 15 mil.t în timp ce creşterea producţiei de polietilenă de densitate joasă a fost numai de 2,5 % respectiv 1, 83 mil.t.Producţia de răşini acrilonitril butadien stirenice a scăzut cu 2% la 573 799 t.

Producţia produselor aromatice a crescut şi anume producţia de benzen cu 10% (3, 29 mil.t.), toluen cu 4, 1% (1, 15 mil.t.), xilen cu 10% (2, 92% mil.t) şi stiren cu 3%(2, 23 mil.t).

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.59
L.P.

Tratarea reziduurilor fenolice provenite de la cracarea catalitică (RFCC)

Firma Nippon Petrochemicals va instala un bioreactor de 20m^3, după concepţie proprie, pentru tratarea reziduurilor fenolice provenite de la cracarea catalitică(RFCC). Acesta va avea o capacitatea de 8 t/zi şi trebuie să intre în funcţiune în septembrie 1992. Fermentaţia este realizată cu ajutorul unui germen aerobic plasat în 7 m^3 alcool polivinilic. Frecvenţa de înlocuire a germenului este de doi ani, dacă reactorul este utilizat continuu.

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.70
L.P.

O nouă instalaţie de produse cloro - sodice în China

China a optat pentru tehnologia ICI Electrochemicals într-o instalaţie cu o capacitate de 33 mii t/an produse clorosodice şi de 5 mii t/an hipoclorit de calciu, construită în zona petroliferă Jiang Han, pentru a exploata rezervele de sare existente şi pentru a le valorifica în cadrul unei instalaţii petrochimice proiectate. Firma ICI va furniza 36 electrolizoare FM21-SP. Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru vara anului 1993. Asamblarea electrolizoarelor va fi efectuată în Canada de Chemetics International.

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.71
L.P.

Prima instalaţie de gazeificare a cărbunelui pentru producerea energiei electrice în Spania

Anterior fixată o participare de 26%, partea firmei EDF în cadrul firmei spaniole Elcogas va fi în final de 35%. Această societate este însărcinată cu construcţia, la Puertollano, a primei instalaţii de gazeificare a cărbunelui pentru producerea energiei electrice, în Spania. Cu o putere de 290 MW, costul acesteia este estimat la 78 mrd.pesetas(4, 2 mrd.F). Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru 1995/1996. Acest proiect se înscrie în cadrul programului european Thermie, pentru care au fost acordate 9, 1 mrd. pesetas. Restul capitalului firmei Elcogas aparţine societăţilor spaniole Endesa (36, 7%, Iberdrola (13, 3%), Sevilla de Electricidade(8, 9%), Hidroelectrica del Cantabrico(4, 4%) şi societăţii portugheze Electricidade de Portugal(1, 7%).

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.24
L.P.

Separarea pămînturilor rare în Brazilia

Centrul de tehnologie minerală (CETEM) din Rio de Janeiro a pus în funcţiune recent o instalaţie pilot de extracţie cu solvenţi oraganici. Primele teste sînt orientate în principal asupra extracţiei de samariu, yterbiu şi gadoliniu. Specialiştii consideră că zăcămintele de pămînturi rare sînt estimate în Brazilia la 5 mil. t(10% din rezervele mondiale).

Informations Chimie, nr.339, 1992
L.P.

Producţia de MTBE pe plan mondial

Capacitatea de producţie a instalaţiilor de MTBE pe plan mondial a depăşit 10 mil.t, continuînd să crească cu peste 18% pe an. Dacă se ţine seama de proiectele anunţate, se vor pune în funcţiune capacităţi adiţionale de peste 20 mil.t în anii următori.

Astfel, pînă în 1995 - 1996, producţia mondială de MTBE va ajunge la 30 mil.t(reprezentînd un consum de aproximativ 11 mil.t metanol şi 19 mil.t izobutilenă). Această dezvoltare a pieţei de MTBE se va datora modificărilor profunde ale formulării carburanţilor, care vor ţine seama de patru exigenţe esenţiale: suprimarea totală a plumbului în benzina auto cu menţinerea cifrei octanice înaltă, reducerea conţinutului de produse aromatice, reducerea conţinutului de fracţiuni volatile şi creşterea concentraţiei în produse oxigenate(pentru reducerea emisiilor de CO).

In tabelul 2 se prezintă cifrele octanice şi conţinutul în O_2 a principalilor aditivi oxigenaţi.

MTBE în competiţie cu alte produse ca terţbutanolul(TBA), alcoolii inferiori(metanol, etanol, izopropanol), metilterţamil eter(TAME), etil-terţ-butil-eter(ETBE) şi mai recent diizopropileter (DIE) care prezintă inconvenientul de a fi

Tabelul 2

Aditivi oxigenaţi	Cifra octanică			O_2 %
	RON	MON	Media (R+M)/2	în greutare
Eteri				
MTBE	118	100	109,0	18,2
ETBE	118	102	110,0	15,7
TAME	111	98	104,5	15,7
Alcooli				
Metanol	133	99	116,0	49,9
Etanol	130	96	113,0	34,7
TBA	109	93	101,0	21,6

uşor peroxidaţi în hidroperoxizi explozivi, a devenit aditivul oxigenat de neînlocuit în ceea ce priveşte cifra octanică înaltă, în formulările de benzine fără plumb. In acest domeniu locul principal îl ocupă Statele Unite. Primele reglementări adoptate prin Clean Air Act în 1990 au stipulat ca, începînd cu 1 ianuarie 1995, nouă zone urbane dintre cele mai poluate din S.U.A, (Los Angeles, San Diego, Houston, Chicago, Milwaukee, Philadelphia Baltimore, NewYork, şi GrandConnecticut), reprezentînd 35% din consumul american de carburanţi, vor trebui să satisfacă criteriile următoare:

-presiunea de vapori maximă(RVP)7,2-8,1 (vară)

- conţinut maxim în benzen de 1%;

- conţinut minim de 2% în greutate oxigen.

In plus, toţi carburanţii comercializaţi între lunile noiembrie şi februarie în patruzeci zone urbane mai poluate vor trebui să conţină mai puţin de 2,7% în greutate oxigen.

Această ultimă dispoziţie, aplicabilă din noiembrie 1992(dar cu posibile derogări)vizează limitarea emisiilor de oxid de carbon. Punerea în aplicare a reglementărilor menţionate trebuie să se deruleze între anii 1990 şi 2000 prin creşterea de patru ori a consumului american de MTBE, care va trece în zece ani de la 4 mil.t la 16 mil.t.

Perspectivele MTBE în alte ţări, pe plan mondial, nu se cunosc încă deoarece legislaţiile sînt în studiu sau în curs de punere la punct. Este evident că se vor lua măsuri deoarece un mare număr de zone urbane din Europa de vest au atins nivele îngrijorătoare de poluare a aerului datorită gazelor de eşapament(Atena, Milan, Paris, Frankfurt, Ruhr etc.).

In Europa centrală şi de est, unde benzina conţine încă o cantitate mare de plumb şi de produse aromatice, nu este conturată o previziune clară.

MTBE este puţin utilizat în prezent în Japonia şi în Asia de sud-est, dar situaţia în aceată zonă este în curs de schimbare şi poate interveni o creştere mare a consumului. Organismul de studiere a pieţei "Probe Economics" a anunţat o creştere de zece ori a vînzărilor totale de aditivi oxigenaţi între anii 1990 şi 2001. Pentru aceasta va trebui lansată concurenţa şi a altor aditivi oxigenaţi, în special a etanolului mai ales dacă producerea acestuia prin fermentaţie va deveni rentabilă. Cu toate acestea unul din obstacolele generalizării utilizării MTBE, care va rămîne aditivul preferat pentru rafinori este dificultatea de aprovizionare cu izobutilenă.

Insă reducerea conţinutului de hidrocarburi volatile conţinînd C_4 în carburanţi, care va trebui să devină obligatorie, va putea să constituie o resursă suplimentară de butan care izomerizat şi dehidrogenat conduce la obţinerea izobutilenei necesară în sinteza MTBE.

Pe baza previziunilor realizate de Probe Economics, resursele disponibile de butan, în ţările occidentale, vor fi suficiente pentru a putea produce 1,3 mil.bl/zi MTBE(~ 60 mil.t/an) ceea ce va permite adăugarea acestuia în proporţie de 8,3% la total combustibili produşi pînă în anul 2000; această cifră este totuşi sub standardele impuse de Statele Unite.

Această situaţie va conduce fie la cercetarea unor noi surse de C_4, fie la utilizarea unei cantităţi, din ce în ce mai mari, de alte produse oxigenate. Pe de altă parte, menţionează Probe Economics, spre deosebire de situaţia admisă în general, în prezent, acest dezechilibru riscă să conducă la supracapacităţi şi deci la scăderea preţului metanolului, spre sfîrşitul secolului.

O altă consecinţă a reformulării carburanţilor, care este evidenţiată de Probe Economics, va fi scăderea probabilă a cererii şi deci a preţului produselor aromatice (care vor fi într-o cronică supracapacitate); această situaţie va putea favoriza utilizarea acestora în industria chimică.

In tabelul 3 se prezintă situaţia capacităţilor de producţie ale instalaţiilor de MTBE pe plan mondial şi ţări în aprilie 1992.

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.149

L.P.

Restructurări în industria de îngraşăminte din Franţa

Filiala franceză a grupului norvegian Norsk Hydro a anunţat un program de restructurări care a antrenat renunţarea la 537 lucrători dintr-un efectiv total de 1431 persoane. Vor trebui oprite din funcţiune: instalaţia de acizi fosforici şi îngrăşăminte complexe la Havre (Uzina de la Rogerville cu 289 salariaţi) şi instalaţia de îngrăşăminte complexe de la Bordeaux(uzina din Ambares cu 57 lucrători scoşi din producţie din 145 în total).

In aceeaşi măsură sînt vizate: Uzina de la Gonfreville de îngrăşăminte cu azot, care renunţă la 40 de salariaţi din cei 184 pe care îi are în total, cea de la Montoir şi Pardies mai puţin afectate cu 17 salariaţi eliminaţi din 225 şi respectiv 12 din cei 268.

Nork Hydro care este principala firmă de îngrăşăminte pe plan mondial trece printr-o criză datorită micşorării în general a consumului acestor produse. In Franţa această scădere a fost de 12% pentru îngrăşămintele complexe şi de 15% pentru îngrăşămintele cu azot.Nu s-a observat nici o ameliorare în cursul anului 1992.

Discuţiile purtate în cadrul politicii agricole comune şi cu GATT au dus la concluzia că situaţia îngrăşămintelor descrisă mai sus se datorează scăderii producţiei agricole şi a unei diminuări a venitului agricultorilor, care continuă să reducă consumul de îngrăşăminte. In Franţa situaţia este cu atît mai critică deoarece producătorii se lovesc de concurenţii care beneficiază de un acces la materii prime la costuri mai convenabile.

Hydro Azote, al doilea producător de îngrăşăminte în Franţa, cu o cifră de afaceri de 3,9 mrd.F a fost deja în situaţie critică în 1991. Neaşteptînd nici o ameliorare conjuncturală, firma este obligată să adapteze utilajul său de producţie în alte tipuri de instalaţii şi să reducă costurile. Restructurarea va fi însoţită de acţiune pe plan social. Această restructurare în cadrul filialei Hydro Azote nu schimbă însă strategia firmei Norsk Hydro în domeniul îngrăşămintelor.

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.34

L.P.

Tabelul 3

CAPACITĂŢILE DE PRODUCŢIE ALE INSTALAŢIILOR DE MTBE PE PLAN MONDIAL IN 1992
(mii t/an)

Ţara	Capacitate	Proiect	Ţara	Capacitate	Proiect
Piaţa Comună	2315	+1727	Argentina	40	400
Olanda	662	-	Antile	-	400
Franţa	620	50	Trinidad Tobago	-	238
Italia	295	-	*Africa*	-	647
Spania	234	45	Algeria	-	600
Germania	207	132	Libia	-	47
Marea Britanie	100	1000	Orientul Mijlociu şi Golful Persic	530	+2840
Portugalia	100	-	Arabia Saudită	500	1490
Grecia	97	500	Israel	30	20
			Quatar	-	600
Alte ţări din Europa	640	+1359	Dubai	-	500
CSI	275	400	Bahrein	-	180
Cehoslovacia	90	-	Iran	-	345
Finlanda	80	-	Kuwait	-	50
Bulgaria	80	-	*Asia şi Oceania*	414	+3108
Austria	50	-	Coreea de Sud	172	30
Iugoslavia	35	-	Singapore	100	-
Ungaria	30	-	Taiwan	100	43
Total Europa	2955	+3086	China	43	60
America de Nord	6328	+8531	Japonia	-	1145
Statele Unite	5208	7881	Indonezia	-	436
Canada	1030	500	India	-	50
Mexic	90	150	Turcia	-	54
America Latină	730	+1391	Australia	-	500
Venezuela	500	353	Malaezia	-	300
Brazilia	190	-	Noua Zeelandă	-	90
			Thailanda	-	55

MONDIAL : capacitate 10958 mii t/an ; proiect +19603 mii t/an

O nouă instalaţie de metanol în Venezuela planificată pe locul trei pe plan mondial

Pequiven sectorul petrochimic al companiei de petrol din Venezuela a confirmat că are în plan construirea unei instalaţii de metanol care va ocupa locul trei la scară mondială, la José.

Sînt în curs negocieri preliminare cu firmele Mitsui din Japonia(50%) şi Eastman Chemical din S.U.A. (20%), restul de 30% revenind firmei Pequiven. Produsul este destinat utilizării proprii: Mitsui pentru fabricarea MTBE şi Eastman îl va utiliza ca materie primă pentru producerea acidului acetic într-o instalaţie construită împreună cu firma Pequiven la José. In prezent este în curs un studiu de fezabilitate pentru o instalaţie de aproximativ 730 mii t/an. Va fi utilizată tehnologia ICI. Studiul va fi încheiat la sfîrşitul anului 1992 şi se prevede ca instalaţia să intre în funcţiune în 1995; se prevede de asemenea o investiţie de aproximativ 350 mil.$. Totodată s-a început pregătirea terenului pentru alte două instalaţii de metanol: una cu o capacitate de 630 - 640 mii t/an în combinaţie cu firma Ecofuel din Italia pe baza tehnologiei ICI şi o instalaţie de 730 mii t/an în combinaţie cu Mitsubishi. Aceste două instalaţii sînt prevăzute să intre în funcţiune în anul 1994.

European Chemical News, 58, nr.1522, 1992, p.29

L.P.

Situaţia industriei chimice în fosta Yugoslavie

Exporturile Serbiei de produse petrochimice şi materiale termoplastice se pare că se vor opri în totalitate în urma introducerii sancţiunilor ONU impuse pentru Serbia şi Muntenegru, de la 1 iunie 1992. Acestea includ interdicţii în ceea ce priveşte ţiţeiul şi embargo comercial şi pot forţa închiderea complexului de cracare catalitică de la Pancevo, cel mai mare complex din fosta Yugoslavie.

Din septembrie 1991, cînd conducta Adria care pornea din CSI pînă la coasta mării Adriatice a fost întreruptă, produsele petroliere au fost transportate de Serbia prin România, pe Dunăre. A fost încheiat un contract de schimb, nafta contra produse petrochimice, între cele două ţări. In acest fel, complexul de la Pancevo a mai putut funcţiona un timp pînă cînd şi România a anunţat suportarea sancţiunilor ONU.

Chiar dacă complexul Pancevo şi alţi producători de produse chimice din Serbia sînt capabile să-şi depoziteze materiile prime în ciuda embargoului, aceasta nu înseamnă că industria chimică din această ţară va rămîne intactă. Deoarece este foarte greu să-şi vîndă producţia pe pieţele mondiale. In anul 1990, România a importat 24500 t etilenă şi 15300 t propilenă de la complexul Pancevo. Deşi România este una din ţările cu capacitatea de producţie cea mai mare, a instalaţiilor de olefine, printre ţările din Europa de est; în prezent acestea au o rată de funcţionare foarte scăzută datorită multor probleme întîmpinate într- o serie de instalaţii.

Complexul Pancevo a exportat de asemenea, în anul 1990 clorură de vinil monomer în proporţie semnificativă în cadrul exportului total al Yugoslaviei de clorură de vinil care a fost de 16300t, produs importat în special de Elveţia, Ungaria, Grecia şi Turcia. In urma închiderii în 1991 a altor instalaţii principale de clorură de vinil la Krk în Croaţia, această participare poate să crească.

Fabrica Kikinda MSK, care produce metanol şi acid acetic este de asemenea un important producător şi exportator de produse petrochimice. Aceasta a reprezentat o cantitate considerabilă din exportul total al Yugoslaviei de 61700t metanol în 1990, exportul fiind realizat în Austria, Ungaria şi Cehoslovacia. Un alt important producător de metanol în Yugoslavia a fost Lendava în Slovenia care însă a întîmpinat o serie de probleme de producţie în ultimele 12 luni.

Principalele ţări importatoare de produse chimice din Serbia în anii recenţi au fost : Austria, Italia, România şi Ungaria în timp ce Cehoslovacia, Bulgaria şi Grecia proporţia a fost mică. Datorită războiului, industria chimică din Serbia, dar mai ales din Croaţia, a avut de suferit foarte mult.

Principalele instalaţii chimice din Serbia sînt prezentate în tabelul 4.

European Chemical News, 8 iun.1992, p.10

L.P.

Tabelul 4

Producătorul	Sediul	Produse principale	Capacitate de producţie mii t./an	Intrarea în funcţiune
Kikinda "MSK"	Kikinda	metanol	200	1986
Kikinda "MSK"	Kikinda	acid acetic	100	1987
Odzaci"Hipol"	Odzaci	polipropilenă	30	1983
Pancevo "HIP"	Pancevo	amoniac	363	1986
Pancevo "HIP"	Pancevo	polietilenă dens.joasă	45	1979
Pancevo "HIP"	Pancevo	polietilenă dens. înaltă	50	1977
Pancevo"HIP"	Pancevo	PVC-suspensie	40	›70
Pancevo "HIP"	Pancevo	etilenă	200	›70
Pancevo "HIP"	Pancevo	propilenă	100	›80
Pancevo "HIP"	Pancevo	clorură de vinil	100	. .
Complexul Pancevo Petchem	Pancevo	benzen	60	1990
Complexul Pancevo Petchem	Pancevo	toluen	60	1990
Complexul Pancevo Petchem	Pancevo	clor	88,5	. .
Sabac, Zorka Hemijska	Sabac	PVC-suspensie	40	›70
Zrenjanin "FSK"	Zrenjanin	butadienă	45	›70
Zrenjanin "FSK"	Zrenjanin	MTBE	38	. . .
Zrenjanin "FSK"	Zrenjanin	cauciuc butadien stirenic	40	1983

Industria chimică din Japonia

In prezent, producţia industriei chimice din Japonia ocupă locul doi însumînd peste 16% din producţia industrială totală, însă această situaţie se prevede să se schimbe. In anii recenţi, creşterea valorii yenului faţă de dolar a adus industriei chimice din Japonia o serie de avantaje, în primul rînd deoarece se apreciază deja o reducere a deficitului comerţului în următorii cîţiva ani. In al doilea rînd, investiţiile străine fiind puţin extinse, achiziţiile din afară şi investiţiile de capital sînt considerate o opţiune atractivă pentru industria Japoniei. Atît Mitsubishi cît şi Dainipon Ink Chemicals şi-au asigurat poziţiile lor în America de Nord. Companiile farmaceutice japoneze au micşorat investiţiile în Europa de vest.

Intre timp, raţionalizarea pe piaţa Japoniei este inevitabilă şi aceasta va însemna că unele companii se vor uni sau se vor asocia. Se vor realiza uniri sau asocieri cu companii străine şi vor avea loc primele achiziţionări, la scară mare, a companiilor japoneze cu firme străine. Astfel de restructurare se aşteaptă să deschidă oportunităţi pentru companiile ne-japoneze care vor să investească în Japonia.

Companiile din Japonia nu prevăd limitarea programelor lor de investiţii numai pe pieţele vestice. Acestea vor investi de asemenea în regiunea Asia-Pacific, zonă în care se prevede creşterea puternică a consumului de produse chimice pînă în anul 2000.

Deşi companii mai mici decît companiile multinaţionale din Europa şi din S.U.A., companiile chimice japoneze au acces la considerabile resurse financiare printre grupurile industriale.

European Chemical News, 58, nr.1526, 1992, p.6 L.P.

Noi instalaţii de fabricare a zeoliţilor pentru detergenţi

Compania Crosfield Chemicals(membră a Unilever Speciality Chemicals Group) a anunţat că va investi mai multe milioane de dolari pentru o instalaţie de fabricare a zeoliţilor, la Joliet IL, S.U.A. Respectiva instalaţie va avea o capacitate de 55000 tone/an de zeoliţi anhidri. Aceasta va implica adăugarea a încă 40 de noi locuri de muncă în cadrul întreprinderii existente.

PA-PQ Corporation construieşte în Augusta, Ga, o a doua întreprindere de fabricare a zeoliţilor pentru detergenţi, din S.U.A. Noua unitate de fabricaţie, care urma să fie dată în exploatare în ianuarie 1992, are o capacitate totală de producere a zeoliţilor, de aproximativ 250 kg.

Soap Cos.Chem.Spec., 1991, nr.4, p.118, M.M.

Procter & Gamble îşi extinde activitatea în Europa de est

Procter & Gamble a cumpărat cel mai mare producător de detergent şi săpun din Cehoslovacia, Racona Co., pentru suma de 10 mil.$. Vînzarea marchează prima aplicare a legii cehoslovace, legea privatizării pe scară largă şi este prima mare achiziţie americană. In perioada 1992 - 1995 Procter & Gamble cheltuieşte 24 mil. $ pentru îmbunătăţirea capacităţii sale de producţie, în scopul creării unei noi baze de fabricaţie, care să furnizeze produse în toată Europa de est.

In acest timp în instalaţiile firmei Racona Co. se va continua fabricarea întregii sale game de producţie, la care se vor adăuga, treptat, produsele cu mărci comerciale ale firmei Procter & Gamble.

Celor 720 de salariaţi ai firmei Racona Co. li s-au garantat locurile de muncă pînă în 1993, după care este posibilă o reducere a acestora; dar ca urmare a proiectelor de extindere a instalaţiei, aceasta va avea loc numai în mică măsură.

La achiziţionarea instalaţiei cehoslovace, Procter&Gamble a concurat cu trei firme : Henkel & Benckiser(ambele germane) şi Unilever(engleză).

La ora actuală se apreciază că situaţia industriei săpunurilor în Europa nu este prea bună.

De asemenea Procter & Gamble a format o societate mixtă, în Ungaria, cu firma Ergonett Co., în vederea fabricării şi comercializării de produse de hîrtie. Noua Societate, Hyginett Co., va beneficia de cunoştinţele firmei americane referitoare la fabricaţie, tehnică şi management. Tot în Ungaria, Procter & Gamble a încheiat un contract cu firma Pharmafontana Co., care îi va comercializa produsele de îngrijire personală.

In Polonia, aceeaşi firmă americană a încheiat un acord de comercializare a produselor sale cu OMC Poll., prin intermediul companiei Procter & Gamble Poll. Mărci comerciale ca Vidal Sasson Wash & Go, Pampers şi detergentul pentru spălare, Ariel, vor fi importate pentru consumatorii polonezi din ţări est europene.

Soap Cos.Chem.Spec., nr.7, 1991, p.14 M.M.

Firma Akzo face investiţii în Spania

In următorii trei ani firma Akzo urmează să investească patru pînă la cinci miliarde pesetas pentru a-şi extinde activitatea în domeniul lacurilor în Spania. Se are în vedere construirea unei fabrici, în care să se producă lacuri, care se diluează cu apă şi a unui centru de comercializare.

La concernul olandez se pregăteşte de doi ani unificarea celor trei sucursale din Spania. Aceste trei sucursale ale Akzo vor constitui după unificare cel mai mare producător de lacuri din Spania. Se speră într-o scutire de impozite pe beneficiile, ce se vor realiza. Reprezentanţii Akzo speră ca prin vînzarea acţiunilor " La Seda de Barcelona SA" decizia ministrului de finanţe spaniol să nu fie influenţată negativ.

Europa Chemie, nr.1-2, 1992, p.2 R.S.

Informaţii tehnico - ştiinţifice

Supape din ceramică pentru automobile

Institutul de cercetări Cremer (CFI), Rodental (Germania), o societate la care firma Bayer este acţionară, a pus la punct componente din ceramică la scară industrială, destinate, printre altele, pentru motoarele cu combustie internă.După mulţi ani de cercetare este posibil de a utiliza aceste componente pentru autovehicule echipate cu motoare conţinînd aceste componente realizate din ceramică pe bază de nitrură de siliciu. Astfel, un Mercedes 300E-24 echipat cu supape din ceramică a fost ales ca automobil de testare. Acesta a parcurs deja, fără probleme, în patru luni, aproximativ 26 000 km în condiţii normale de folosire.

Printre avantajele utilizării acestor componente se pot menţiona reducerea forţelor de frecare şi diminuarea zgomotului motorului, motive pentru care acest motor are un regim şi putere superioară şi se remarcă o economie de carburant (pînă la 4-8%), în paralel cu o ameliorare a calităţii emisiilor de gaze de eşapament.

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.84
L.P.

Instalaţie modernă de izomerizare în Franţa

Firma BP a inaugurat la Lavera un nou complex de izomerizare pentru care s-au investit 850 mil.F. Complexul cuprinde o instalaţie de hidrotratare a şarjei de izomerizare şi o instalaţie de cracare catalitică cu o capacitate de 750 mii t/an, o instalaţie de izomerizare (Penex) cuplată cu o unitate de extracţie a n-parafinelor (Molex) de 400 mii t/an şi o instalaţie de reformare catalitică remodelată cu o capacitate de 240 mii t/an.

Hidrotratarea serveşte la prepararea materialului, care va fi utilizat la alimentarea instalaţiei de izomerizare şi a instalaţiei de reformare. Aceasta se efectuează cu hidrogen în prezenţa unui catalizator pe bază de molibden - cobalt şi permite hidrogenarea olefinelor rămase şi eliminarea impurităţilor ca de exemplu sulf şi azot. Benzina uşoară este dirijată spre izomerizare în timp ce fracţiunea grea, benzina, este dirijată la instalaţia de reformare catalitică. Instalaţia de izomerizare transformă hidrocarburile cu lanţ neramificat (normal parafinele), avînd cifră octanică mică, în hidrocarburi cu lanţ ramificat (izoparafine), care au cifră octanică înaltă. Această instalaţie nu produce produse aromatice şi în special benzen.

Procedeul dezvoltat de UOP, utilizează un catalizator de platină pe alumină, cu conţinut mare de clor (60 m^3 reprezentînd o investiţie de 3 mil. F) regenerat "ex situ", foarte sensibil la apă (de aceea şarja se deshidratează în prealabil). Izomerizarea se efectuează la 140°C şi sub presiune de 35 bar cu injecţie de CCl_4 pentru a menţine caracterul acid şi o proporţie de clor suficientă. După reacţie, benzina conţine încă aproape 25 % n-parafine. Acestea sînt separate în continuare, în instalaţia Molex (UOP) prin absorbţie lichid-solid pe o sită moleculară şi recirculate într-o instalaţie de izomerizare după eliminarea prin distilare a butanului utilizat ca desorbant. Pentru a asigura o separare continuă, UOP a pus la punct o vană cu opt căi, care, singură, reprezintă o investiţie de 25 mil.F. Izoparafinele pure (98%) sînt depozitate. Izomerizarea asigură o creştere cu 20 puncte a cifrei octanice permiţîndu--se atingerea indicelui 88. Benzina ieşită de la hidrotratare este dirijată la instalaţia de reformare catalitică. A fost aprobată o investiţie de 70 mil.F pentru această instalaţie din care 5mil.F pentru catalizatorul UOP din platină- reniu pe suport de alumină cu conţinut scăzut de clor (33 m^3 regenerat "in situ". Ajuns la reactor, produsul este fracţionat pentru a elimina fracţiile uşoare, care au cifră octanică mai scăzută. Reformarea permite obţinerea cifrei octanice 98. Cu echipamentul anterior, rafinăria din Lavera nu făcea faţă la evoluţia calităţii carburanţilor.

Soluţia tehnică reţinută este preferarea unei noi instalaţii de reformare deoarece cele existente conduc la o producţie mai importantă de carburanţi avînd un conţinut ridicat în produsele aromatice.

Protecţia mediului înconjurător a făcut obiectul unui efort deosebit. Numai pentru instalaţia de reformare s-au cheltuit 12 mil.F pentru eliminarea răcirii apei de mare, asigurîndu-se o reducere a dioxidului de carbon la 539 kg/zi, de produse chimice în suspensie la 247 kg/zi şi de hidrocarburi la 14 kg/zi.

De altfel, construcţia circuitelor închise de refrigerare a permis reducerea cu 3 mil.m^3/an a consumului de apă de mare al rafinăriei.

Izomerizarea produce gaze desulfurate utilizate drept combustibil în alte unităţi. După intrarea în funcţiune a complexului, emisiile de SO_2 au fost reduse cu 4 t/zi, cele de NO_x cu 290 kg/zi şi a presiunii cu 200 kg/zi.

Producţia complexului de izomerizare se substituie importului de combustibil cu cifră octanică mare şi va favoriza echilibrul comerţului exterior.

Se apreciază că Franţa va investi aproximativ 6 mrd.F în perioada 1985-1994 pentru producţia de benzină fără plumb şi peste 4 mrd.F pentru micşorarea conţinutului de sulf în motorinele pentru motoare (Piaţa Comună a fixat la 0,05% conţinutul de sulf al acestor produse pentru 1996). In această situaţie vor fi necesare investiţii de acum şi pînă în anul 2000, de peste 600 mrd.$ pe plan mondial pentru rafinare şi distribuţie, din care 50% vor fi destinate protecţiei mediului înconjurător.

Informations Chimie, nr. 339, 1992 p.36
L.P.

Prima instalaţie de dehidrogenare a propanului pe plan mondial utilizînd procedeul Catofin

Societatea mixtă 50/50 formată din Himont şi Statoil, North Sea Petrochemicals (NSP) a inaugurat un complex de producere a propilenei şi polipropilenei la Kallo, lîngă Anvers. Acest complex, ale cărui investiţii se ridică la 275 mil.$, cuprinde, în principal, prima instalaţie de dehidrogenare a propanului pe plan mondial, care utilizează procedeul Catofin al firmei United Catalyst/Lummus Crest. Această instalaţie, construită de M.W.Kellogg, are o capacitate de 250 mii t/an. Dehidrogenarea este o reacţie endotermică. Un mol de propan este transformat într-un mol de propilenă şi un mol de hidrogen, şi în plus metan, etan şi etilenă. Procedeul Catofin care operează între 595 şi 650°C la o presiune de ordinul 0,5 bar, utilizează mai multe reactoare în paralel pentru obţinerea unei reacţii continue. Fiecare strat de catalizator din crom este preîncălzit cu aer cald înainte de introducerea propanului. Căldura înmagazinată de catalizator este absorbită de propan pe măsura trecerii sale peste stratul de catalizator, pînă la temperatură predefinită. Ciclul este atunci întrerupt. Stratul de catalizator este din nou reîncălzit (cu aer cald) pentru eliminarea urmelor de oxigen şi de

polimeri cît şi a cocsului (0,02% în greutate) prezente în catalizator.Ciclul poate atunci reîncepe.

Randamentul de funcţionare este de 60% (propilenă la 99,5%), propanul rămas fiind separat într-o autoclavă de scindare şi reintrodus în reactoare. Diminuarea activităţii catalizatorului este compensată printr-o creştere a temperaturii în reactor pentru a menţine constantă rata conversiei. Efluenţii gazoşi, care conţin urme de CO_2, NO_x şi hidrocarburi (dar nici o urmă detectabilă de catalizator) sînt dirijaţi spre o sursă de încălzire, care furnizează căldura necesară reîncălzirii catalizatorului şi a vaporilor care vor servi la alimentarea altor unităţi.

Catalizatorul uzat este înlocuit atunci cînd se micşorează suprafaţa de contact şi cînd creşte concentraţia de "crom x" şi alumină (efect favorizat de o temperatură prea mare), cromul fiind recuperat şi reutilizat în special pentru producerea oţelului inoxidabil. Şi alte firme şi anume: NSP, Pemex (Mexic) şi Wespec (CSI) au ales procedeul Catofin pentru producerea propilenei. In 1995, capacitatea instalată va ajunge la 1,06 mil. t/an. O instalaţie de purificare a propilenei, cu o capacitate de 400 mii t/an permite tratarea cu150mii t/an propilenă obţinută prin dehidrogenare, provenită de la rafinăria norvegiană a firmei Statoil şi de la Himont.

Complexul care are şi o instalaţie de polipropilenă cu o capacitate de 180 mii t/an, construită de Tecnimont, bazată pe procedeul Spheripol (Himont) permite fabricarea homopolimerilor şi copolimerilor.

Propilena neutilizată în cadrul complexului va fi vîndută firmei Himont, care îşi va întări poziţia pe piaţa materiilor prime. Utilizînd propanul ca materie primă permite asigurarea unei stabilităţi a aprovizionării.

Pentru Statoil, care a realizat o cifră de afaceri de 6,00 mrd. koroane norvegiene în 1991 în sectorul petrochimiei şi al materialelor plastice, acest complex se integrează în strategia sa de a deveni una din primele societăţi din Europa în domeniul chimiei. După punerea în funcţiune a instalaţiei de polipropilenă, în octombrie 1990, Statoil a înregistrat o creştere sensibilă a vînzărilor de polipropilenă în afara ţărilor nordice.

Cererea de polipropilenă se apreciază să crească cu 6-7% t/an pînă în anul 2000. In prezent, consumul mondial de polipropilenă este de 11 mil. t şi se prevede să ajungă la 14-15 mil.t pînă în 1995 şi să depăşească 20 mil. t pînă în 2000.

Informations Chimie, nr.339, 1992, p.40

L.P.

Perfecţionări ale procedeului de declorurare

Cercetările de la firma Exxon au pus la punct în laboratoarele din Annandale, New Jeresy, un procedeu de declorurare catalitică în două stadii prin care în afară de îndepărtarea clorului din compuşii reziduali aromatici, are avantajul că transformă produsele aromatice mai puţin toxice în hidrocarburi saturate şi mai puţin nocive.

După specialişti, în procedeul de declorurare utilizat anterior, prin tratarea produselor policloroaromatice, se produc compuşi (ca de exemplu benzen) care apoi trebuie trataţi separat. Procedeul nou elimină acest dezavantaj prin combinarea declorurării şi hidrogenării într-o singură conversie. Cercetătorii au preparat un catalizator din rodiu (pus la punct anterior de alţi cercetători pentru diferite alte utilizări), în prezenţa unui exces de trietilamine. Ei au efectuat reacţii test pe benzen clorurat într-o autoclavă din oţel inoxidabil la presiune de 600 psi a hidrogenului, la temperatură blîndă de 75°C timp de aproximativ 3 h. Au constatat că benzenul clorurat pierde clorul. Reziduul benzenului este benzen hidrogenat pînă la produs nearomatic (ciclohexan) mai puţin toxic.

Trietilamina, în acelaşi timp, reacţionează cu acid clorhidric (subprodus) pentru a produce o sare reciclabilă [HN $(C_2H_5)_3$] Cl. Adiţia soluţiei de hidroxid de sodiu eliberează amina pentru următoarea utilizare în proces.

Nu este hotărîtă încă aplicarea acestui procedeu la scară industrială, cercetările însă continuă.

European Chemical News, **58**, nr.1522, 1992, p.26

L.P.

O nouă generaţie de emulsii de răşini alchidice

Firma DSM Resins a pus la punct o nouă generaţie de emulsie de răşini alchidice utilizată în formulările de vopsele cu emisii reduse de compuşi organici volatili şi fără pierderea calităţii.

Noua generaţie de emulsii în stare de suspensie (waterborne) pot fi utilizate în fabricarea vopselelor cu conţinut de solvent organic mai mic de 2%, în comparaţie cu 30% în vopselele pe bază de răşini alchidice convenţionale.

După cinci ani de cercetare şi dezvoltare, au fost puse la dispoziţie fabricanţilor de vopsele, două noi răşini, în septembrie 1991, pentru toate tipurile de vopsele decorative, printre care se includ:vopsele de băiţuire, grunduri, vopsele cu semiluciu şi luciu superior. Pot fi formulate vopsele cu aceleaşi calităţi înalte ca ale vopselelor tradiţionale pe bază de white spirit.

Vopselele pe bază de emulsii de răşini alchidice au fost supuse testelor timp de 3 ani la centrul pentru Dezvoltare şi Consultare Tehnică din Haarlem pentru studierea durabilităţii la intemperii, pentru zece proiecte de construcţie în Olanda. Compania este concentrată pe vînzarea acestor vopsele în ţările scandinave, Belgia-Luxemburg şi Germania, unde cererea este mare. Totodată firma are un program de introducere pe piaţă şi a altor tipuri, ca de exemplu răşini cu timp de uscare îmbunătăţit şi emulsii speciale care nu se îngălbenesc în timp, cerute în Spania şi Italia.

Emisiile de solvent pentru sistemul de vopsele sînt de 7 g/m^2 suprafaţă vopsită cu noile răşini alchidice în stare de suspensie, în comparaţie cu 86g/m^2 pentru vopselele convenţionale pe bază de răşini alchidice. Similar, cumulînd timp de 20 de ani şi incluzînd noua acoperire pentru întreţinerea preventivă, cifrele sînt 19g pentru noile vopsele, comparativ cu 175g pentru produsul convenţional.

Vopselele pe bază de emulsii de asemenea oferă avantaje faţă de vopselele acrilice în suspensie în domenii ca de exemplu protecţia lemnului.Răşinile alchidice prezintă o foarte bună pătrundere în lemn oferindu-i o bună protecţie.

DSM este principala firmă pe piaţa europeană, în domeniul vopselelor pe bază de răşini alchidice convenţionale cu o participare de 25% dintr-o piaţă de 600 mii t/an. Compania va trece treptat pe produsele pe bază de emulsie în suspensie.

European Chemical News, **58**, nr.1522, 1992, p.27

L.P.

Obţinerea petrolului din deşeuri de materiale plastice de uz casnic

Petrolul poate fi produs din deşeuri de materiale plastice de uz casnic într-un echipament special, experimental, fiind construit de un consorţium de companii japoneze. Conform raportului Japan High Tech, noul echipament poate prelucra 50 kg/h de deşeuri de materiale plastice pentru a produce 30 kg petrol. Pot fi utilizate deşeuri de polietilenă, polipropilenă, polistiren şi PVC. Deşeurile de materiale plastice nu trebuiesc sortate înainte de prelucrare.

Acestea sînt sfărîmate, spălate,, topite şi apoi sînt puse în contact cu catalizatorul, care accelerează conversia materialului plastic în ţiţei. Acesta poate fi rafinat utilizînd metode de rafinare obişnuite. Proiectul cuprinde firmele: Nippon Steel, Shinagawa Fuel şi Fuji Recycle.

European Chemical News, **58**, nr.1522, 1992, p.27

L.P.

Instalaţie eficientă de separare a aerului

Firma BASF se pregăteşte pentru intrarea în funcţiune a unei instalaţii de separare a aerului cu un consum mic de energie, la Ludwigshafen. Considerată ca cea mai mare instalaţie de acest tip pe plan mondial, are o capacitate de separare a 320 000 m^3 aer în 66 000 m^3 oxigen şi 110 000 m^3 azot.

European Chemical News, **58**, nr.1522, 1992, p.27

L.P.

Un nou procedeu de descompunere a CFC

Cercetătorii japonezi de la firmele: Tokyo Electric Power, Nippon Steel, Jeol şi Miti's National Institut for Resources and Environment, lucrînd împreună, au dezvoltat un procedeu - primul la scară mare - pentru descompunerea cloro-fluor-carbonilor (CFC). Procedeul constă din încălzirea amestecului de CFC cu apă pentru a forma o plasmă la temperatură de 10 000°C utilizînd curent electric de înaltă frecvenţă. CFC sînt descompuşi şi apoi se adaugă sodă caustică rece pentru neutralizarea produselor. Se formează clorură de sodiu şi fluorură de sodiu.Cercetătorii menţionează că au pus la punct un sistem, care poate reprelucra aproximativ 50 kg/oră la un cost de 500 yeni/kg (3,90 $). Eficienţa descompunerii este de 99,99%.

European Chemical News,58 nr. 1524 1992.p.27

L.P.

Utilizarea la scară industrială a noului procedeu Kaap de obţinere a amoniacului

Prima instalaţie de amoniac la scară industrială, care utilizează procedeul Kellogg perfecţionat şi anume procedeul Kaap, va începe producţia în Canada în trimestrul IV 1992. Reactorul instalaţiei a fost montat la Ocelet's Kitimat, British Columbia şi se apreciază că va mări capacitatea de producţie actuală a instalaţiei cu 40 % apropiindu-se de 200 000 t/an. In procedeul Kaap se utilizează un nou catalizator dezvoltat şi brevetat de BP. Acesta are activitate de 10 pînă la 25 ori mai mare decît catalizatorul convenţional pe bază de fier. Catalizatorul Kaap va fi fabricat şi furnizat sub licenţă Engelhard. La lansarea acestuia, cu doi ani în urmă, tehnologia a constituit prima schimbare semnificativă în domeniul catalizatorilor după dezvoltarea procedeului de obţinere a amoniacului în 1913.

Kellogg estimează că, investiţiile fabricării pot fi reduse cu 2 pînă la 6 $/t amoniac, în funcţie de costul energiei şi de costurile de capital, dacă procedeul Kaap este utilizat într-un nou complex de amoniac/uree pe bază de gaze naturale. Instalaţia Ocelet's Kitimat a intrat în funcţiune în 1987 şi utilizează ca materie primă un flux de hidrogen rezidual de la o instalaţie de metanol. Una din componente, în vederea reducerii costului, este economisirea de energie de aproximativ 0,3G cal/t amoniac.

In modernizare, tehnologia este proiectată să ridice capacitatea sintezei, cu aproximativ 20%. Specialiştii de la Kellogg prevăd posibilitatea creşterii producţiei pînă la 40%, cu o importantă economie de energie.De asemenea Kellogg a dezvoltat în 1991, un sistem de schimbătoare de căldură pentru reformare (Kres), care a eliminat din proiect instalaţia de reformare primară cu aprindere. Generarea NO_x este astfel oprită, un motiv care a constituit unul din factorii în favoarea noului procedeu. In plus, costurile producţiei sînt avantajate acolo unde energia electrică este foarte ieftină sau unde cerinţele impuse de amplasament obligă ca producţia de abur din instalaţia de amoniac să fie minimă.

European Chemical News, **58**, nr.1524, 1992, p.43

L.P.

Reducerea timpului de înregistrare a pesticidelor în Marea Britanie

Timpul de înregistrare al pesticidelor va fi redus cu peste 12 luni în Marea Britanie, hotărîre care constituie o parte a unui plan pe cinci ani iniţiat în 1990. Timpul prevăzut între acceptarea unei aplicări pentru un nou pesticid şi începerea evaluării a fost redus de la 42 la 30 luni. Tendinţa este scurtarea acestui timp la 12 luni pînă în aprilie 1995, însumînd o medie de 10 noi pesticide utilizate pe an.

European Chemical News, **58**, nr.1524, 1992, p.43

L.P.

Constrîngeri în domeniul protecţiei mediului înconjurător în ţările Europei Centrale

Ministerele pentru protecţia mediului înconjurător din ţările Europei Centrale sînt conştiente de importanţa obţinerii investiţiilor străine în vederea îmbunătăţirii mediului

Polonia, Cehia, Slovacia şi Ungaria, participă împreună la un program de distrugere a reziduurilor industriale şi a altor poluanţi din bazinele fluviilor Elba, Oder şi Dunăre. In acest scop au fost cerute fonduri la Banca Europeană pentru Reconstrucţie şi Dezvoltare, pentru trei proiecte.

De asemenea, aceste ţări vor contribui fiecare în rezolvarea problemelor globale de protecţia mediului înconjurător. De exemplu, Cehia şi Slovacia au stabilit o serie de programe pentru protejarea pădurilor şi a terenurilor precum şi pentru protejarea mediului înconjurător şi studii în legătură cu sănătatea omului.

Sugestiile din partea guvernelor ţărilor din Europa Centrală includ: constituirea unui tribunal internaţional în domeniul protecţiei mediului pentru rezolvarea disputelor, premiul Nobel pentru protecţia mediului şi restructurarea sistemului Naţiunilor Unite astfel încît problemele de protecţie a mediului să fie scoase în evidenţă.

European Chemical News, **58**, nr.1525, 1992, p.4

L.P.

Un nou procedeu pentru îmbunătăţirea agenţilor activi de suprafaţă

Firma Enichem Augusta Industriale a dezvoltat un nou procedeu, care combină procedeul propriu convenţional cu tehnologia UOP pentru producerea produsului LAB din olefine liniare utilizînd un catalizator din clorură de aluminiu(LAB=alchil bemzen linear).

Noul procedeu, anunţat recent la congresul Cesio Internaţional în domeniul agenţilor de suprafaţă, oferă de asemenea derivaţi LAB cu proprietăţi îmbunătăţite.

In prezent există două procedee pentru producerea derivaţilor LAB, însă ambele au inconvenientele lor.

Procedeul UOP pentru producerea LAB din n-olefine utilizează un volum mare de acid fluorhidric concentrat drept catalizator, în timp ce instalaţia pe baza procedeului Eni Chem Augusta din clor parafine, utilizînd un catalizator din clorură de aluminiu, necesită să fie integrată cu o instalaţie de prelucrare industrială pentru HCl, care este coroziv. Noul procedeu Eni Chem Augusta are la

bază aceeaşi tehnologie ca cea care utilizează clor-parafine, însă fără a recurge la clorurare.

Mai întîi n-parafinele sînt transformate în n-olefine utilizînd tehnologia de dehidrogenare UOP. Acestea sînt apoi alimentate într-un reactor de alchilare împreună cu benzen în exces şi utilizînd un catalizator pe bază de clorură de aluminiu.Conversia olefinelor în alchilaţi este realizată în proporţie de 100%, cu un randament de 93% LAB.

Noul produs are o structură moleculară mai puţin ramificată, care contribuie la mărirea biodegradabilităţii. In comparaţie, proporţia totală de compuşi liniari în LAB produs prin procedeul pe bază de HF este în medie 93%, prin procedeul pe bază de clor-parafine 88% şi prin noul procedeu 98%. Produsul LAB obţinut prin noul procedeu este de asemenea mai pur decît cel obţinut prin procedeul Eni Chem.Acesta necesită apoi o sulfonare. Cercetările au arătat că, în timp ce proprietăţile fizice, ca de exemplu, viscozitatea şi densitatea nu sînt afectate utilizînd noul procedeu, produsul LAB poate fi sulfonat la orice proporţie SO_3/LAB, fără probleme de colorare.

Noul produs LAB oferă de asemenea şi alte proprietăţi importante. In formulările de detergenţi lichizi, acesta are o solubilitate mai mare decît produsul LAB pe bază de clor-parafine.De asemenea, în formulările sub formă de pulbere, acesta este vizibil mai puţin higroscopic şi deci cu o curgere liberă mai mare decît produsul provenit din celelalte două procedee. Noul produs oferă de asemenea o biodegradabilitate îmbunătăţită.

European Chemical News, **58**, nr.1525, 1992, p.22

L.P.

Procedeul BASF de prelucrare a reziduurilor de poliamide

Firma BASF a dezvoltat un procedeu perfecţionat pentru descompunerea reziduurilor poliamidice în componenţii acestora. Dezvoltarea face parte dintr-un program de lucrări ale BASF asupra polimerilor, care pot fi recirculaţi, fiind inclusă glicoliza spumelor flexibile poliuretanice.

Procedeele pentru recircularea poliamidei 6 şi 66 au fost dezvoltate de mai mulţi ani şi sînt utilizate de BASF şi alte firme. De asemenea toţi principalii producători intermediari pentru fibre poliamidice 6 şi 66 folosesc procedee de recirculare a caprolactamei utilizînd abur supraîncălzit şi acid fosforic drept catalizator. BASF are astfel de instalaţii în SUA şi Canada.

BASF utiliza procedeul de descompunere a reziduurilor de fibre PA66, în hexametilendiamină şi adipat de sodiu folosind hidroliza alcalină. Insă acesta a fost eliminat deoarece a fost imposibil să se recupereze acidul adipic. Noul procedeu al firmei BASF a rezolvat această problemă, producînd nu numai hexametilendiamină ci şi acid adipic pur, ambele putînd fi reutilizate la obţinerea polimerului. BASF a dezvoltat procedeul pe bază de electroliză pentru recuperarea acidului adipic. Agentul chimic actual pentru neutralizarea adipatului de sodiu îl constituie protonii de la descompunerea electrolitică a apei. Astfel este posibilă recuperarea produselor componente ale poliamidei 66 fără formarea sărurilor anorganice. Un alt avantaj este recircularea soluţiei de hidroxid de sodiu utilizată în procesul iniţial de hidroliză, astfel că există un circuit închis pentru soluţia de hidroxid de sodiu. BASF consideră că noul procedeu va putea fi utilizat pentru toate tipurile de deşeuri de PA66, fiind incluse părţile colorate şi armate, de exemplu, de la automobile.

Compania încearcă în prezent (la scară de laborator) şi alte echipamente pentru recircularea materialelor plastice. Firma totuşi menţionează că nu a luat nici o decizie pentru construirea unei noi instalaţii. Principala problemă este costul final al recuperării materiilor prime, cel mai eficient procedeu dovedindu-se a fi cel de producere, în mai multe stadii, a caprolactamei.

La începutul anului 1992, BASF a anunţat lansarea a trei tipuri de poliamidă pe bază de material recuperat, deşi este vorba de recuperarea amestecului fizic, prin măcinare şi recompoundare. Principala problemă, în acest caz, în prezent este asigurarea unui flux constant de material rezidual de calitate şi tip cunoscute. BASF prevede ca părţile de automobil uzate să devină sursa de aprovizionare principală.

European Chemical News, **58**, nr.1526, 1992, p.28

L.P.

Armarea anvelopelor cu fibre poliesterice

Firma Allied Signal menţionează, într-un nou raport, avantajele clare ale anvelopelor sale DSP armate cu fibre poliesterice faţă de cele armate cu fibre artificiale pentru tipul de anvelope radiale de autovehicule de călători. Stabilitatea dimensională a fibrelor poliesterice conferă o rezistenţă mai mare, rezistenţă de rupere la oboseală, rezistenţă la oboseală şi rezilienţă.

Deşi fibra poliesterică este mai ieftină decît fibra artificială, nu este utilizată în mare măsură în Europa datorită necesarului de investiţii de capital al fabricanţilor de anvelope pentru a trece de la fibre artificiale la cele poliesterice. Totuşi, firma Allied construieşte în prezent o instalaţie, în acest scop, la Longlaville, Franţa.

European Chemical News, **85**, nr.1526, 1992.p.29

L.P.

Un nou procedeu de obţinere a dioxidului de carbon, azot şi argon din gaze reziduale

Compania BOC Group a dezvoltat o tehnologie pentru producerea eficientă a dioxidului de carbon, azotului şi argonului din gazele de ardere exhaustive.BOC recomandă procedeul, de exemplu, în instalaţiile de amoniac, unde azotul şi CO_2, recuperate de la cuptorul instalaţiei de reformare, pot fi utilizate pentru a produce mai mult amoniac şi uree.

In acest procedeu, gazul rezidual este filtrat şi supus la presiune pînă la 15 bar. Este apoi purificat pentru îndepărtarea urmelor de contaminanţi şi scindat în fracţiuni , care sînt bogate în CO_2 şi azot.

Pentru producerea gazelor pure finale se utilizează lichefierea şi distilareacriogenică.

European Chemical News, **58**, nr.1526, 1992, p.29

L.P.

Purificarea apei în Polonia

Firma Nefco (Nordic Environment Finance Corporation), a stabilit în noiembrie 1990 să participe în activitatea de protecţie a mediului înconjurător în ţările Europei de est şi în ţările din Comunitatea ţărilor independente, în special în proiectele critice care afectează ţările nordice sau ameninţă Marea Baltică.

Unul din primele astfel de proiecte este crearea filialei Kemipol, societate mixtă pentru producerea produselor chimice pentru purificarea apei în Polonia.

Complexul chimic polonez Zaklady Chemiczne Police, va furniza materiile prime, iar Kemira Kemi AE, filială a companiei Kemira Oy din Suedia precum şi specialiştii finlandezi din domeniul chimicalelor pentru purificarea apei, vor furniza know-how. Kemipol constituie prima operaţiune de acest fel. In timp ce ţările nordice participă la perfecţionarea procedeelor de tratare a apelor reziduale, utilizînd o combinaţie de procedee chimice şi biologice, Polonia şi alte ţări din Europa de est trebuie să rezolve problema purificării de bază atît a apei potabile cît şi a apei reziduale. Unele surse

de apă potabilă din Polonia sînt calificate deja ca ape reziduale, de standardele ţărilor nordice şi studiile mai recente din Polonia au arătat că peste 90% din apa rîului Vistula nu corespunde standardelor, nici chiar pentru utilizări industriale.

Problemele Poloniei, ca şi cele întîlnite în celelalte ţări din Europa de est în acest domeniu, duc lipsă de fonduri pentru achiziţionarea produselor chimice pentru purificarea de la furnizorii vestici. Totuşi, în Polonia fabricarea acestor produse este o alternativă posibilă deoarece costurile producţiei în Polonia sînt mai mici.Suma implicată pentru primul stadiu al firmei Kemipol este de 15 mil.SEK. Polonia construieşte instalaţia în cadrul complexului Zaklady Chemizne Police, în timp ce Kemira Kemi participă cu asistenţă tehnică, iar directorul unităţii va fi de la această firmă, primii doi ani. Principalele trei obiective ale acestei instalaţii sînt: să producă produse chimice pentru purificarea apei pentru piaţa Poloniei; asigurarea unui procedeu cu costuri eficiente pentru tratarea apei, din partea firmei Kemira; începerea purificării apei potabile din Polonia.

Deşi investiţiile iniţiale sînt modeste, instalaţia este proiectată astfel încît să fie permisă extinderea în viitor.

Press Information from EIBIS, nr.1, 1992, p.1

L.P.

Procedee utilizate în vederea distrugerii N_2O în instalaţiile de acid adipic

Grupul Pioneering, format din producătorii cei mai mari, pe plan mondial, de acid adipic, în vederea opririi poluării mediului cu N_2O, prevede reducerea semnificativă a emisiilor pînă la sfîrşitul anului 1996. Aceste gaze sînt implicate drept contributori minori atît la încălzirea globală cît şi la epuizarea ozonului.

In cadrul unei întîlniri la Geneva, şase producători - Asahi Chemicals, BASF, Bayer, Du Pont, ICI şi Rhone - Poulene au discutat diverse opţiuni printre care: descompunerea catalitică, distrugerea termică, posibil în combinaţie cu recircularea, funcţie de necesitate.

Firmele Engelhard, UOP şi Johnson Matthey au în plan dezvoltarea unor procedee optime utilizînd catalizatorii existenţi sau noi catalizatori în vederea opririi emisiilor nu numai de oxizi nitroşi, ci de asemenea de ciclohexan, amoniac, NO_x, dioxid de sulf şi compuşi anorganici volatili.

Specialiştii de la firma Du Pont prevăd reducerea semnificativă a emisiilor de oxizi nitroşi pînă la sfîrşitul anului 1996, cifrele prevăzute variind funcţie de circumstanţele fiecărei companii.

Unii producători, printre care Bayer, BASF şi Du Pont, vor fi în poziţia de a autoriza mărirea cheltuielilor de capital pentru distrugerea oxizilor nitroşi în următoarele 18 luni (începînd cu iunie 1992). Du Pont apreciază primirea autorizaţiei în 1994 pentru o investiţie de peste 10 mil.$, în America de Nord.Această sumă nu include instalaţiile de acid adipic din Europa.

European Chemical News, **57**, nr.1521, 1992, p 35

L.P.

Un nou fungicid al firmei Shell

Cercetătorii de la firma Shell au primit dreptul de producere la scară industrială şi comercializare a unui nou fungicid azolic descoperit de firma Kureha. Cele două firme au colaborat la punerea la punct a produsului. Shell are responsabilitatea pentru fabricarea şi comercializarea fungicidului, în special în Europa de vest şi de est.

Metconazolul are activitate mare, este un fungicid sistemic cu spectru larg, în principal utilizat în culturile de cereale, împotriva ruginei, făinării şi a septoriei. Prezintă proprietăţi atît terapeutice cît şi profilactice.

European Chemicals News, **58**, nr.1525, 1992, p.23

L.P.

Perfecţionarea instalaţiilor de produse aromatice ale firmei Mobil

Firma Mobil Chemical a instalat un sistem de control adiţional al poluării mediului, care reduce emisiile de benzen în apele reziduale în proporţie de 98% la instalaţia sa de olefine şi produse aromatice de la Beaumont Texas.

Proiectul cuprinde construirea unui nou reactor, două instalaţii de stripare a aburului, un sistem de segregare a apei fluviale, controlul vaporilor în sistemul existent de rezervoare şi controlul nivelului de dezvoltare în sistemul existent de canale colectoare.

Un al doilea proiect este prevăzut să cuprindă modernizarea sistemului de control al procesului în instalaţie, pentru îmbunătăţirea eficienţei funcţionării. Cinci centre de control separate sînt unite într-un singur sistem computerizat central care va controla întreaga instalaţie. Pentru modernizare, operaţiunile instalaţiei vor fi monitorizate şi controlate printr-un sistem pneumatic care, funcţionează prin semnalizări transmise la şi de la fiecare centru de control.

European Chemical News, **58**, nr.1525, 1992, p.23

L.P.

Acord între firma ICI şi firma chineză Nanjing Chemical Industrial (Group) CO

Este prima dată cînd "Imperial Chemical Industries PLC" încheie un acord în domeniul tehnologiei pentru catalizatori. Acordul privind transferul de tehnologie modernă pentru catalizatori a fost încheiat cu firma "Nanjing Chemical Industrial (Group) CO", firmă aparţinînd Ministerului Industriei Chimice din China.Acest acord se referă şi la relaţii de cooperare.

Tehnologia amintită serveşte la fabricarea de catalizatori moderni de sinteză, destinaţi situaţiilor în care se lucrează la presiune redusă. Această tehnologie se aplică într-un număr mare de instalaţii din toată lumea. Este vorba despre instalaţiile pentru amoniac.

Directorul ICI pentru Asia a subliniat faptul că acest acord marchează încă o etapă în cadrul relaţiilor dintre ICI şi China, relaţii care sînt întreţinute de mulţi ani, şi reprezintă şi o apreciere a dezvoltării rapide a acestei ţări.

S-a arătat că se are în vedere coeficientul cifrei de afaceri obţinute de către firma ICI în zona Pacificului,în raport cu cifra de afaceri totală de la 10%, în acest an , la 20% pînă la finele acestui secol.

China urmează să aibă un rol foarte important în acest sens.

Europa Chimie, nr. 1-2, 1992, p.2

R.S.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Efectele solventului asupra hidratării ciclohexenei utilizînd catalizator o rășină schimbătoare de ioni ai unui acid tare. 2. Efectul sulfolanului asupra cineticii de reacție. A fost studiată cinetica hidratării ciclohexenei, catalizată de o rășină schimbătoare de ioni ai unui acid tare, într-un reactor cu umplutură la temperaturi între 353 și 413 K și presiunea de 20 bar. Constantele cineticii au fost măsurate cu o funcție de temperatură și compoziția solventului (0-90% mol % sulfolan în apă). A fost utilizat drept catalizator Amberlite XE 307 macroporos, o rășină schimbătoare de ioni ai unui acid tare. Influența compoziției solventului asupra constantei de viteză, care urmărește regimul Arrhenius, poate fi dedusă din modificările coeficienților de activitate a reactantului, catalizatorului și complexului activat. Scăderea constantei de viteză între 0 și 60 mol % sulfolan, este cauzată în special de stabilizarea ciclohexenei. Creșterea constantei de viteză la peste 60% mol sulfolan se explică printr-o activitate protonică crescută la un conținut de sulfolan mai mare.

HENK-JAN PANNEMAN, Ind.Eng.Chem.Res., 31, nr.6, 1992, p.1425

M.C.

Modificarea suplimentară a ecuației Born. Ecuația Born aplicabilă în numeroase situații, în care este necesar calculul energiei libere de solvatare a ionilor, a fost formulată inițial pentru un mol de ioni cu sarcină punctuală Ze (unde Z reprezintă sarcina formală și e sarcina unui proton) localizată într-o cavitate sferică încastrată într-un mediu dielectric continuu al solventului și reprezintă expresia matematică a ΔG^0_m, respectiv variația funcției Gibbs molare standard, datorată interacțiilor electrostatice, ce apar, cînd se transferă ionii din vid într-o soluție de diluție infinită a speciilor ionice. In modelul Born permitivitatea relativă locală în imediata vecinătate a ionului este presupusă a fi egală cu permitivitatea relativă în masă a solventului. Takehiro Abe a perfecționat modelul Born, considerînd o permitivitate relativă dependentă de distanță a solventului, menținînd însă ideea sarcinii localizate în centrul cavității sferice. Ecuația Born a fost modificată suplimentar de către același Abe T. pentru un ion diatomic, în care sarcina este localizată pe unul dintre atomi, care nu se mai găsește în centrul unei cavități sferice, modificarea fiind făcută luînd în considerație permitivitatea relativă, dependentă de distanță, a unui solvent. Noua ecuație a fost aplicată cu succes pentru cazul ionilor diatomici OH^-, SH^- și CN^-.

ABE, T., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr.10, 1991, p.3035

C.M.

Volumele molale aparente ale ureei și derivaților săi în soluții apoase de cloruri alcaline. Volumele molale aparente (ϕ_V) la 25^0C ale ureei și derivaților acesteia ca : metiluree, etiluree, 1,1-dimetiluree, 1,3-dimetiluree, 1,1-dietiluree și 1,3-dietiluree, în soluții apoase de cloruri alcaline, au fost determinate prin măsurători de densitate, utilizînd un densimetru digital. Valorile volumelor molale aparente limită (ϕ_V^0) s-au obținut prin extrapolare liniară, aplicînd metoda celor mai mici pătrate. O caracteristică importantă a volumelor de transfer, pusă astfel în evidență, constă în faptul că derivații hidrofobi ai ureei, ca 1,1- și 1,3-dimetilureea și 1,1- și 1,3-dietilureea au prezentat valori negative ale volumelor de transfer din apă în soluțiile de clorură de litiu, în timp ce pentru ceilalți derivați, toate volumele de transfer au avut valori pozitive.

OGAWA, T. ș.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr.10, 1991, p.2869

C.M.

Aprecierea aderenței placărilor și clarificarea cazurilor de deteriorare prin combinarea spectroscopiei impedanței electrochimice (EIS) cu încercările de rupere. Deteriorările, care apar în conductele placate cu duroplast, în porțiunile acoperite cu apa provenită din condensare, au fost studiate cu ajutorul impedanței electrochimice (EIS) și comparate cu încercările de rupere. Probe de tablă placată, ținute perioade de timp diferite în apă, au fost supuse măsurării impedanței electrochimice într-o celulă cu electrolit, în care un electrod este tabla placată, iar contraelectrodul este din platină. In schema de conexiuni aleasă, capacitatea corespunde capacității placării, iar rezistența corespunde rezistenței chimice în porii placării. Prelucrarea rezultatelor s-a făcut în diagrame BODE și NYQUIST.

Interpretarea rezultatelor a dus la următoarele concluzii :

-Datorită porilor conținuți efectul de barieră al placării față de apă este redus.

-Prezența apei pe suprafață de contact placat-substrat nu duce la o desprindere a placării pe mari suprafețe, ci declanșează procesul de coroziune la capătul porilor.

-Produsele de coroziune, care se formează, pătrund în porii placării și împiedică provizoriu accesul mediului agresiv asupra suprafeței substratului.

- Rezultatele măsurătorilor de aderență prin încercări de rupere susțin rezultatele spectroscopiei impendanței electrochimice.

- Spectroscopia impedanței electrochimice face posibilă caracterizarea mai completă a placărilor interioare decît metodele folosite pînă acum, de apreciere vizuală sau de măsurare a grosimii stratului placat.

PIETSCH, S., .Korrosion , nr.5, 1991, p.243

G.N.

Determinarea spectrofotometrică a paladiului utilizînd 2-(2-hidroxiimino-1-oxoetil) tiofen. O nouă metodă sensibilă și selectivă de determinare a urmelor de paladiu presupune complexarea Pd(II) cu 2-(2-hidroxiimino-1-oxoetil) tiofen la pH adus la valori de 2,8-6,5 cu acid acetic diluat. Specia colorată este extrasă cantitativ în cloroform, a cărui absorbanță este măsurată la 425 nm. Determinarea nu este afectată de prezența unui mare număr de alte elemente de importanță analitică. Valabilitatea metodei a fost verificată prin compararea cu metodele cunoscute de determinare a urmelor de paladiu, rezultatele fiind mai bune ca sensibilitate și selectivitate pentru metoda propusă, care prezintă și avantajul unei recuperări simple a Pd(II) din solventul organic.

CHHAKKAR A.K., ș.a., Bull. Chem.Soc .Jpn., 64, nr.10, 1991, p.3075

C.M.

Adsorbţia hidroxipirolinei pe electrod de mercur în soluţie neutră. S-a măsurat adsorbţia hidroxipirolinei (HPRO) pe mercur în soluţii apoase de 10^{-2} M $KClO_4$, folosind măsurători ale capacităţii şi electrocapilarităţii. Rezultatele obţinute, comparate cu cele raportate în literatură, referitor la pirolină(PRO), arată că prezenţa grupei hidroxil în moleculă influenţează foarte puţin procesul de adsorbţie. Parametrii de adsorbţie sînt -7 şi respectiv - 5 UC cm^{-2} pentruîncărcare de adsorbţie maximă, şi -13 şi -10,4 KJ mol^{-1} pentru energiile de adsorbţie standard Gibbs la o încărcare nulă. Valoarea parametrului α în izotermele Frumkin este -1,28 şi 0,6. Analiza componentei normale a momentului de dipol al HPRO, respectiv -0,80, arată că cea mai probabilă orientare a acestui aminoacid adsorbit pe mercur este aceea în care inelul de pirolidină este paralel la suprafaţa electrodului, grupele hidroxil aflîndu-se la distanţă faţă de suprafaţă.

GOMEZ, M.M., Canad.J.Chem., 69, nr.10, 1991, p.1528

CHIMIE ANORGANICĂ

Comportarea la încălzire a ciclotetrafosfaţilor metalelor alcalino-pămîntoase. Efectul vaporilor de apă asupra comportării la încălzire a ciclotetrafosfaţilor metalelor alcalino-pămîntoase $M_2P_4O_{12}.nH_2O$(n=7,0;3,5;5,5 şi 4,0 pentru M=Mg, Ca, Sr şi respectiv, Ba) (P_{4m}) a fost studiat utilizînd metode ca : termogravimetrie-analiza termică diferenţială, analiza prin difracţia razelor X, metoda încălzirii izoterme într-un cuptor electric şi cromatografia de lichide de înaltă performanţă cuplată cu analiza prin injecţie în flux. Reacţia de calcinare a fiecărui ciclotetrafosfat a decurs printr-un mecanism de deschidere de ciclu, cu eliminarea apei de cristalizare, urmată de condensarea oligofosfaţilor solubili cu formarea polifosfaţilor insolubili. Vitezele acestor reacţii au fost mai mari pentru MgP_{4m} decît pentru alţi ciclofosfaţi ai metalelor alcalino-pămîntoase. Descompunerea ciclotetrafosfaţilor a fost considerabil mai rapidă în aer umed decît aer uscat, datorită prezenţei apei pentru hidroliză şi pentru ruperea legăturilor P-O-P. Produşii de calcinare ai Ba_2P_4m . 4 H_2O au fost slab influenţaţi de apa din atmosferă, deoarece apa de cristalizare este eliberată mai greu (la temperatură mai mare) din compusul cu bariu prin comparaţie cu cea din sărurile altor metale, astfel încît efectul apei din atmosferă este mai greu de diferenţiat.

NARIAI, H. ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr. 10, 1991, p.2912

C.M.

Catalizatori pentru instalaţii de amoniac. BASF dotează complet patru instalaţii. După propriile date BASF înzestrează complet patru noi instalaţii de amoniac cu catalizatori. Proprietarii acestor firme, cu o capacitate totală de 1,57 mil.t/an sînt firmele ABu Oil Fertilizer şi Semodco, în Egipt, San Kferco, în Canada şi BASF însuşi la sucursala sa în Anterpen. Pentru fiecare dintre noile instalaţii se vor folosi 1850 t catalizatori, care sînt destinaţi nu numai pentru sinteza propriu-zisă a amoniacului ci şi pentru prepararea gazului metan, precum şi pentru producerea şi purificarea gazului de sinteză. Catalizatorii pentru sinteza amoniacului reprezintă circa 40%din cantitatea totală.

xxx Chemische Rundschau, 8 ianuarie, 1992, p.12

G.N.

Comportarea REDOX a molibdaţilor de bismut. S-a studiat cu XPS efectul de reducere indus prin bombardare cu ionii Ar^+ asupra Bi_2O_3, MoO_3 şi oxizii complecşi de Bi-Mo, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$, β-$Bi_2Mo_2O_9$ şi γ-Bi_2MoO_6. Rezultatele arată că, datorită prezenţei punţii anion oxigen în Bi(III)-O(II)-Mo(IV), acţiunea reducătoare a ionilor metalici Bi(III) şi Mo(VI) în toţi cei 3 oxizi complecşi este contrară celei din oxizii simpli. In timp ce Mo(IV) în MoO_3 este redus la Mo(IV) în UHV sub bombardare cu ioni Ar^+, starea de valenţă a Bi(III) în Bi_2O_3 rămîne neschimbată. Totuşi, Bi(III) în cei 3 oxizi complecşi este redus la Bi(O), fără reducerea vizibilă a Mo(VI). Cu toate acestea, valorile reducerii Bi(III) sînt influenţate de diferenţele din raportul atomic Bi/Mo şi stările cristalografice a celor 3 faze ale molibdatului de bismut, ele scăzînd în ordinea : α-$Bi_2Mo_3O_{12}$≥ β-$Bi_2Mo_2O_9$>γ-Bi_2MoO_6. S-a observat o nouă specie O^- pe suprafaţa molibdatului de bismut redus prin bombardare cu ion Ar^+.

JIANG ZHI-CHENG, Science in China, 35, nr.1, 1992, p.28

M.C.

Dezvoltarea procesului de eliminare şi recuperare a fosforului din apele reziduale cu un nou adsorbant.3. Desorbţia fosfatului şi regenerarea adsorbantului. In studiile realizate, se prezintă un adsorbant superior pentru eliminarea fosforului anorganic din apele reziduale. Sînt cercetate metodele realizabile pentru desorbţia fosfatului şi regenerarea adsorbantului uzat. Este adecvată pentru desorbţie o soluţie de hidroxid de sodiu de 1 mol/L. La o cantitate mai mare de 85% fosfat, acesta a fost mai uşor desorbit prin circularea soluţiei de hidroxid de sodiu în coloană, obţinîndu-se astfel o soluţie concentrată de fosfat. Adsorbantul a fost suficient regenerat prin circularea soluţiei amestecate de sulfit de aluminiu şi acid sulfuric în coloană după desorbţie. Adsorbantul regenerat adsoarbe peste 80% fosfat din adsorbantul iniţial în timpul a 20 cicluri de reutilizare. Sînt discutate mecanismele reacţiei de desorbţie şi regenerare.

KOHEI URANO, Ind.Eng.Chem., Res.31, nr.6, 1992, p.1510

C.M.

Structura, dinamica şi proprietăţile electronice ale cobaltocenei, în $SnS_{2-x}Se_x$ {0≤x≤2}. Intercalaţia cobaltocenei, $Co(-C_5H_5)_2$, în cristale unice de $SnS_{2-x}Se_x$ a realizat un sistem interesant care a fost caracterizat structural în cîteva detalii. Studiile cu raze X şi difracţia cu neutroni au demonstrat că moleculele de $Co(M\text{-}C_5H_5)_2$ devin încorporate între straturi, într-o formă foarte ordonată, avînd axa principală a moleculelor de cobaltocene paralelă la planele de bază ale reţelei cristaline de calcogenură. Materialele intercalate prezintă proprietăţi de conductivitate remarcabile, $SnS_{2-x}Se_xCo(-C_5H_5)_2$ 0,33(1,85x2) prezentînd o superconductivitate sub 6 K.

O'HARE, D., Chemical Society Reviews, 21, nr.2, 1992, p.121

M.C.

Utilizarea îngrăşămintelor în America Latină. In America Latină există suprafeţe întinse, pe care se pot obţine recolte bogate prin fertilizarea lor cu sulf. Au fost identificate în zona tropicală soluri infertile, acide, totalizînd aproape 1 miliard de ha, pe care s-ar putea obţine randamente sporite. Solurile care se pretează cel mai bine la fertilizarea cu sulf sînt cele sărace în substanţe organice. Deficienţa de sulf în sol a fost constatată în şapte ţări din America Centrală. Multe din aceste soluri devin deficiente în sulf după aplicarea fertilizării cu fosfor timp de mai mulţi ani. Aceasta se datorează faptului că multe din aceste soluri

conţin argile, care au capacitatea să absoarbă sulfatul. Cînd se aplică îngrăşăminte cu P, fosfatul înlocuieşte sulfatul prin schimb, iar sulfatul (ca S) este pierdut prin solubilizare. Deficienţa în sulf creşte de asemenea după aplicarea fertilizării cu S liber. Este o puternică relaţie între fertilizarea cu N şi necesarul de S. Cu aproximaţie, din cele 1 mrd. de ha de soluri infertile în zona tropicală a Americii, 70% sînt considerate a fi deficiente în magneziu. Ca şi în cazul sulfului, deficienţele în Mg pot produce mari reduceri de randamente. Cu toate că cea mai mare parte a solurilor conţin suficient calciu pentru a asigura necesarul de Ca al plantelor, se constată o reală necesitate a fertilizării cu Ca pe multe terenuri.Intr-adevăr, solurile deficitare în Mg din zonele tropicale ale Americii necesită şi Ca. Multe soluri din America Latină sînt puternic acide şi conţin mari cantităţi de aluminiu. Acest conţinut mare de aluminiu limitează productivitatea pe aceste terenuri. Necesarul de Ca şi reducerea conţinutului de aluminiu activ se poate asigura prin aplicarea carbonatului de calciu. Necesitatea, introducerii îngrăşămintelor în America Latină este necesară pe suprafeţe mai largi decît în America de Nord.

xxx Fertilizer Internaţional, nr.310, 1992, p.45

C.I.

CHIMIE ORGANICĂ

In Germania folosirea pentaclorfenolului va fi interzisă în continuare. Pentaclorfenolul, care pînă în 1985 intra în componenţa agenţilor de protecţie a lemnului, va fi interzis şi în 1993. Reprezentanţii Ministerului Mediului din Germania au declarat că această decizie s-a luat în baza unei reglementări a Pieţei Comune. Situaţia nu este însă foarte clară în acest sens, conform declaraţiei unui director din Ministerul Mediului din Germania. Pentru a se putea introduce în Germania agenţi destinaţi protecţiei lemnului, ar fi necesar ca Comisia Pieţei Comune să se adreseze Tribunalului European. Pînă în prezent nu a fost întreprins un astfel de demers.

xxx Chemische Rundschau, 45, nr.22, 1992, p.4

R.S.

Studiul polimorfismului trigliceridelor monoacide saturate. I: Comportarea la topire şi cristalizare a tristearinei. A fost studiată în detaliu comportarea la topire şi cristalizare a tristearinei. Ambele caracteristici termice şi structurale a formelor β' şi β cristaline au fost determinate ca fiind în strînsă dependenţă de condiţiile de cristalizare. Pentru forma- α, cristalizarea a avut loc foarte repede la o uşoară subrăcire (T în jur de 3^0C). La topire, forma- α se transformă direct în β, fără a fi detectată nici o formă - β'. Forma β poate fi obţinută numai la topirea izotropică într-un interval îngust de temperatură (54-57^0C). Peste 57^0C, β-cristalizarea, devine dominantă. Principala diferenţă între procesele de cristalizare β' şi β o constituie timpul de inducţie pentru cristalizare. Scăderea cineticii de cristalizare β' o dată cu creşterea temperaturii de cristalizare se exprimă prin timpul de inducţie mare şi de asemenea viteza de cristalizare scăzută.

In cazul cristalizării β, scăderea vitezei de cristalizare totală rezultă mai ales din creşterea puternică a timpului de inducţie. Datele experimentale nu arată existenţa subformelor multiple de β'. Diferenţa între β'_2 şi β'_1 se pare că s-ar datora diferenţelor ce apar în gradul de ordonare a moleculelor în forma β'.Nu s-au observat deosebiri semnificative între tristearină şi tripalmitină în privinţa comportamentului lor polimorfic. Cele 2 trigliceride diferă una faţă de cealaltă numai în privinţa cineticii de cristalizare şi transformare.

KELLENS, M., Fat Sci.Technol., 94, nr.3, 1992, p.94

M.C.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Se va putea obţine acrilonitril din propan? Cercetătorii şi tehnicienii grupului BP sînt preocupaţi de punerea la punct a unui nou procedeu de obţinere a acrilonitrilului. Noul procedeu are la bază oxidarea propanului. Cercertările legate de acest procedeu sînt într-un stadiu atît de avansat încît sucursala americană a grupului BP, BP Chemicals, Inc va construi o instalaţie-pilot care va funcţiona pe baza acestui procedeu, în cadrul complexului de la Green Lake (Texas), complex aparţinînd sucursalei amintite. Această instalaţie-pilot urmează să intre în funcţiune în anul următor sau în 1994. Este posibil ca în 1997 să se încheie construirea unei instalaţii de capacitate mare în care să se aplice noul procedeu. Aşa cum a arătat cel care răspunde de acrilonitril în cadrul grupului BP, este posibilă construirea unei instalaţii de capacitate mare destinată producerii de acrilonitril din propan în Orientul Indepărtat, unde necesarul de acrilonitril va crşte probabil. Datorită faptului că propilena realizată în această zonă se foloseşte aproape exclusiv pentru polimerizare, aplicarea procedeului pe bază de propan ar fi avantajoasă. S-a arătat, de asemenea, că producţia de acrilonitril va creşte în următorii ani. Gradul de utilizare a capacităţii instalaţiilor va fi acceptabil. Producţia de copolimeri ABS/SAN şi de adiponitril-care se realizează din acrilonitril, va creşte cu 4-5% pe an la nivel mondial. Se apreciază că va creşte şi producţia de fibre acrilice în următorii ani.

xxx Europa Chemie, nr.3-4, 1992, p.12

R.S.

Obţinerea ciclohexanonei din ciclohexan. Pentru o perioadă de testare de 2 ani, noul catalizator utilizat, CuZnO, este stabil şi rezistent în prezenţa apei şi a produşilor finali de reacţie. Procedeul, care utilizează acest catalizator, are o productivitate mare de obţinere a ciclohexanonei şi scăzută de formare a produşilor secundari. Dehidrogenarea ciclohexanolului (CXL) la ciclohexanonă (CXO) este o reacţie importantă în procesul de fabricare a caprolactamei (CPL), care este materie primă pentru nylon-6. In mod obişnuit, reacţia de hidrogenare are loc în fază gazoasă, fie la temperaturi ridicate (400-450^0C) cu catalizator CuMgO sau CuZnO. Laboratoarele Union Chemical ale Institutului de cercetări pentru Tehnologie Industrială şi China Petroleum Developement Corp. (CPDC) au pus la punct un catalizator modificat de CuZnO pentru dehidrogenarea CXL la CXO. Comparativ cu catalizatorul obişnuit de CuMgO, productivitatea CXO este îmbunătăţită cu mai mult de 10%. Este observată, de asemenea, o mai mare stabilitate la materiile prime, ce conţin apă (mai mult de 13%) şi produşi mai grei (peste 14%). Catalizatorul licenţiat de Nissan Girlder Catalyst Co. se obţine prin coprecipitarea soluţiei de sare de Cu, Zn şi metal promotat şi are denumirea GC-250. Raportul molar CuO/ZnO poate varia de la 2:1 la 3:1, iar activarea se face prin reducere cu $2\%H_2/N_2$ la 140-160^0C. Timpul total de activare este mai scurt decît pentru catalizatorul obişnuit. Suprafaţa activă determinată prin metoda BET este de 50-55 m^2/g, volumul porilor de 0,23 cm^3/g şi densitatea de masă de 1,1 kg/l. Rezistenţa la sfărîmare pentru catalizatorul proaspăt este de 7,3 kg (min 6 kg) şi de 8,3 kg (min 4 kg) după 180 zile de funcţionare. In instalaţiile industriale, viaţa acestuia are o durată de 24-30 luni, adică de 2-4 ori mai mare decît a catalizatorului convenţional. In vederea menţinerii productivităţii pe măsură ce activitatea catalizatorului scade, de obicei temperatura reacţiei este mărită pentru a compensa acest fenomen. Formarea fenolului, ca produs secundar, este un factor important al procesului de obţinere a ciclohexanonei. Avînd în vedere că prezenţa lui afectează operaţiile ulterioare ale procesului, este

necesară scăderea cantităţii la mai puţin de 800 p.p.m. In cazul catalizatorului CuMgO, prezenţa apei are drept consecinţă hidroliza MgO. Rezultă o deteriorare a structurii poroase a catalizatorului şi o rigidizare a particulelor acestuia. Activitatea scade şi se produce fragmentarea catalizatorului. Pentru catalizatorul GC-250, prezenţa apei nu numai că ridică conversia ciclohexanolului, dar chiar îmbunătăţeşte selectivitatea pentru ciclohexanonă.

xxx Hydrocarbon Processing, martie 1992, p.67

C.I.

MEDICAMENTE

Studiul comparativ al eliberării indometacinului din formule de preparare de uz topic. In vederea studierii eliberării, în vitro, a indometacinului, din diferite formule de preparare de uz topic, acesta a fost inclus, în diferite concentraţii, într-o bază sub formă de cremă emulsie, într-o bază de unguent din polietilenglicol - care se poate spăla cu apă , sau în filme polimerice fie din etilceluloză, fie din Garboset 525. Formulele de preparare testate au fost: 1) unguent pe bază de polietilen glicoli: propilen glicol, apă distilată, Carbo-Wax 1500 şi 4000; 2)crema : metil paraben, propil-paraben, lauril sulfat de sodiu, propilen glicol, alcool stearilic, vaselină, apă purificată; 3) filme etil celulozice: etilceluloză, acetonă, izopropanol; 4) filme carboset: răşină Carboset 525; acetonă, izopropanol. Studiindu-se eliberarea indometacinului., într-o soluţie tampon, de fosfat, cu ph 6,8, s-a constatat că cineticile acesteia au fost de ordinul 0 sau de prim ordin. De asemenea, prin investigarea efectului agenţilor de modificare a penetrării, asupra vitezei de eliberare a indometacinului, s-a ajuns la concluzia că alcoolul etilic şi N,N-dimetilacetamida măresc eliberarea respectivei substanţe medicamentoase, atît din cremă cît şi din unguent, în timp ce dietilftalatul şi polipropilenglicolul modifică eliberarea acesteia din filmele experimentate. Adăugarea la filmele polimerice, ca plastifianţi, fie de polipropilenglicol 20%, fie de dietilftalat, a influenţat viteza de eliberare, în vitro, a indometacinului, iar prezenţa propilenglicolului a modificat eliberarea acestuia din ambele tipuri de film : etil celulozic şi carboset. Pe de altă parte s-a constatat că dietilftalatul a fost un plastifiant adecvat pentru etilceluloză - prezentînd o bună compatibilitate şi eficienţă şi a cauzat o modificare moderată a eliberării indometacinului din filmele etilcelulozice. In cazul filmelor carboset prezenţa dietilftalatului determină o reducere a eliberării respectivei substanţe medicamentoase. Deşi dietilftalatul a prezentat o eficienţă de plastifiere a filmelor carboset bună şi s-a dovedit a fi compatibil şi capabil de a forma film transparent, nu se recomandă datorită efectului său de reducere a eliberării substanţei nemedicamentoase.

EL-FAHAM, F.H şi SAWAT, S.M., Pharm, Ind., 54, 1992, nr.1, p.82

M.M.

Efectul condiţiilor de condiţionare asupra mărimii veziculelor şi mărimii distribuţiei lipozomilor neutri. In vederea studierii efectului condiţiilor de condiţionare asupra mărimii veziculelor de lipozomi neutri şi mărimii distribuţiei acestora s-au preparat lipozomi prin două metode: metoda dializei cu detergent (DDM) şi metoda expunerii la ultrasunete (UM). In cazul primei metode fosfatidil colina de ou şi colatul de sodiu s-au suspendat în tampon cu pH 7,4 şi s-au expus la ultrasunete. Parametrii variabili pentru DDM au fost: raportul dintre fosfatidil colină şi colat de sodiu; debitul tamponului de dializă şi temperatura celulei de dializă. Mărimea veziculelor s-a determinat pe baza imaginilor obţinute prin microscopie de electron (metodele microscopiei de electron, cu baleiaj şi de transmisie). Mărimea lipozomilor preparaţi prin UM a variat între 50 nm şi 3060 nm. In cazul metodei de dializă cu detergent s-a constatat că mărimea veziculelor de lipozomi creşte în funcţie de modificarea unor parametri. Astfel mărimea veziculelor de lipozomi creşte de la 24 la 55 nm ($p<0,05$) prin reducerea raportului molar fosfatidil colina/ colat de sodiu de la 1:10 la 1:20;de la 42 la 121 nm($p<0,05$) prin mărirea debitului de la 0,5 la 2 ml/min; de la 64 la 191 nm, prin creşterea temperaturii de la 24 la 35^0C. Dar mărimea veziculelor s-a redus brusc la temperaturi de 47 şi 50^0C ($p<0,05$). Metoda de dializă cu detergent s-a utilizat pentru încapsularea de mitomicin C, hidroxicumarină marcată cu C^{14} şi procainamidă clorhidrat. Incapsularea acestor substanţe chimice a fost influenţată, în mod negativ, prin modificarea condiţiilor de condiţionare. Îngheţarea dezgheţarea lipozomilor la 5^0C se pare că nu cauzează modificări ale structurii şi mărimii distribuţiei acestora, detectabile, vizual, prin microscopie de electron. Expunerea la ultrasunete timp de 2 min a lipozomilor îngheţaţi-dezgheţaţi a determinat ruperea şi pierderea formei sferice a acestora.

SABOUNI, A., RITSCHEL, W..A. ASHRAL, M., Pharm Ind., 54, 1992, nr.1, p.74

M.M.

Comprimarea cu produse celulozice. O nouă celuloză pulverizată ca ingredient inactiv în comprimarea directă. S-a studiat compresibilitatea celulozei pulverizate, VITACEL, cu diferite proprietăţi morfologice, în cazul comprimării acesteia fără agent activ.In acest scop, pulberea a fost testată, în prealabil, din punct de vedere reologic. Cantitatea necesară de lubrifiant s-a stabilit prin măsurarea efectului de lubrifiere. Determinîndu-se parametrii fizici ai materialului comprimat s-a constat că aceştia au fost influenţaţi, în mare măsură, de diferitele proprietăţi ale celor 3 tipuri de VITACEL (1480, F 1204 A300) utilizate. Astfel cel mai potrivit s-a dovedit a fi, pentru obţinerea unei uniformităţi mai bune a conţinutului şi a unui timp de dezagregare mai scurt, VITACEL A 300; pentru o mai mare duritate, VITACEL 1480 şi F 1201 cu fibre mai scurte sau mai lungi. Din acest motiv se apreciază că este de preferat să se utilizeze amestecuri de aceste tipuri de VITACEL, cu diferite proprietăţi, în funcţie de felul parametrilor de comprimare care trebuie să fie modificaţi.

VON SZABO - REVESZ, V s.a., Pharm.Ind., 54, 1992, nr.1, p.79

M.M.

Eliberarea substanţei medicamentoase dintr-o emulsie U/A. Iniţial s-a preparat un gel emulsie din : parafină cu viscozitate redusă; Pemulen TR-1 (acid poliacrilic modificat în mod hidrofob similar polimerului denumit Carbomer 1342, dar fără să conţină benzen rezidual, ca acestea din urmă); TRIS, EDTA şi propilenglicol. Polimerizarea a avut loc într-un amestec de etilacetat - ciclohexan. Gelul emulsie s-a preparat prin: a) suspendarea polimerului într-o fază lipofilă (într-un mixer, cu o mare viteză de amestecare), b)emulsionarea, în ritm lent a fazei hidrofile (constînd din apă, minus apa necesară pentru obţinerea unei soluţii de TRIS 10%), precum şi a celorlalte substanţe chimice: propilenglicol în EDTA (în acest timp poliacrilatul ar trebui să se gonfleze suficient); c) adăugarea substanţei active şi a soluţiei, apoase de TRIS. Pentru o mai bună omogenizare emulsia poate fi amestecată, pe o perioadă scurtă de timp, cu mare viteză. O alternativă a metodei suspensiei este "metoda soluţiei care constă în dispersarea polimerului în apă urmată de neutralizarea cu soluţie de TRIS. Toate operaţiunile de bază cum sînt : dispersarea, amestecarea, emulsionarea şi omogenizarea

Recuperarea etilenei, propilenei sau a altor olefine uşoare din gazele cracate sau amestecuri de gaze. Procedeul se bazează pe separarea criogenică a gazelor, utilizînd un deflegmator în locul coloanei de distilare sau condensatorului parţial. Lichidul condensat din gazele de alimentare, ce urcă în deflegmator, este returnat ca reflux. Deflegmatorul este proiectat ca un schimbător de căldură căptuşit în interior cu aluminiu pentru asigurarea unui transfer termic şi de masă eficient în instalaţia criogenică. Gazele de alimentare sînt prerăcite şi trecute printr-un uscător de tip sită, prin incinta criogenică, prin mai multe spaţii de răcire, deflegmator şi separator. Procedeul cu deflegmator pre-separă gazele uscate într-un flux de C_2^+ pentru fracţionări ulterioare într-o coloană de deetanizare şi o fracţie de combustibil rezidual. In procedeul cu deflegmator se recuperează C_2^+ de mare puritate.

xxx Hydrocarbon Processing, aprilie, 1992, p.98

C.I.

Preocupări privind creşterea producţiei de combustibili de reformare. Corporaţia Valero Energy, avînd statul-major în San Antonio, statul american Texas, a atribuit 290 mil. $ pentru o instalaţie de hidrocracare/reformare (H/R) şi 230 mil. $ pentru proiectul referitor la înnobilarea butanului la MTBE - în cadrul rafinăriei Corpus Christi, în februarie 1992. Aceste iniţiative vor permite corporaţiei Valero să-şi crească substanţial producţia de combustibili reformaţi, fapt ce concordă pe deplin cu amendamentele incluse în U.S.Clean Air Act (din 1990), privitoare la protecţia mediului înconjurător. Finalizarea proiectului de înnobilare a butanului la MTBE, în 1994, va permite obţinerea a 13000 barili/zi de MTBE. Instalaţia de hidrocracare, devenită operaţională în decembrie 1991, produce 25000 barili/zi utilizînd o gamă destul de largă de produse ieftine ale rafinăriei, obţinîndu-se benzină grea. Reformerul produce 27000 barili/zi combustibili cu cifră octanică mare şi gaze de presiune joasă, folosite, prin amestecare, la ridicarea cifrei octanice a benzinelor neetilate. Instalaţia de hidrocracare/ reformare a ridicat valoarea produselor comercializate prin creşterea producţiei de benzină cu peste 60%. Noua instalaţie H/R a Corporaţiei Valero a determinat o creştere vertiginoasă a capacităţii de obţinere a benzinei, de la 58000 la 95000 barili pe zi, în timp ce volumul total al produselor sale petroliere a crescut de la 116 500 la 126 500 barili pe zi

xxx Hydrocarbon Processing, aprilie, 1992, p.95

C.I.

Recuperarea şi purificarea hidrogenului din diverse surse prin procedeul Medal. Sursele din care poate proveni hidrogenul sînt de două feluri: petrochimie şi de rafinărie. Cele petrochimice includ instalaţiile de etilenă, de dehidrogenare, de amoniac, de metanol, de benzen şi gazele ventilate în atmosferă, iar cele de rafinărie includ instalaţiile de reformare catalitică, reformare cu abur şi combustibili gazoşi. Hidrogenul recuperat poate avea puritatea de 99%, depinzînd de condiţiile de operare. Purificarea se bazează pe membrane separatoare din fibre poliaramide, ce au forma tubulară. Acestea pot accepta amoniac, alcooli, aromate, acizi şi olefine. Fibrele tubulare sînt dispuse în fascicul. Fasciculele sînt stivuite pentru a asigura performanţa maximă a sistemului. Sistemul de purificare este alcătuit din filtre întrepătrunse, un încălzitor şi membrane de separa ~. Operaţiile sînt automatizate, oprirea şi pornirea făcîndu-se prin apăsare pe buton. Sistemul poate produce hidrogen de calitate în mai puţin de o oră. Consistenţa hidrogenului recuperat şi puritatea pot fi menţinute în timp ce compoziţia alimentării variază, prin presiunea de operare şi raţiile de alimentare. Sistemul este montat pe şine pentru compactare şi minimalizarea costurilor şi este proiectat pentru funcţionare în aer liber, nesupravegheat. Costul variază cu puritatea produsului şi solicitările de recuperare.

xxx Hydrocarbon Processing, aprilie 1992, p.106

C.I.

Recuperarea CO_2 din gazele cu oxigen. Procedeul se aplică gazelor arse de la coşuri, gazelor de la turbinele exhaustoare şi gazelor reziduale, iar tehnologia utilizată este absorbţia şi striparea prin metoda Kerr-Mc Gee/ABB Lummus Crest. Gazele ce conţin CO_2 sînt mai întîi răcite şi epurate, dacă este necesar, pentru reducerea conţinutului de SO_2, iar apoi sînt uşor presurizate înainte de intrarea în sistemul de recuperare. Sistemul se bazează pe absorbţie/stripare utilizînt o soluţie de 15-20% MEA pentru recuperarea CO_2. Gazele epurate sînt spălate de urmele de MEA şi apoi ventilate în atmosferă. Soluţia îmbogăţită de MEA este preîncălzită, destinsă şi trimisă într-un striper ce separă CO_2. Apa condensată este recirculată în sistem. Soluţia epuizată de MEA este răcită, filtrată şi returnată în absorber, dar periodic este necesară purjarea produselor de degradare şi recuperare a MEA prin descompunerea sărurilor stabile termic. CO_2 recuperat poate fi comprimat şi utilizat ca produs sub formă de vapori, sau uscat şi lichefiat folosind un sistem de refrigerare cu amoniac. Procedeul este avantajos din punct de vedere al condiţiilor de operare (presiune apropiată de cea atmosferică), iar gazele pot conţine pînă la 15% oxigen (desigur fiind favorabil concentraţiilor mai mici de oxigen şi mai mari de CO_2).

xxx Hydrocarbon Processing, aprilie 1992, p.95

C.I.

Un înlocuitor al motorinei. Cercetătorii firmei Novamont SRL, o sucursală a firmei Montedison, au pus la punct un nou tip de carburant, "Diesel-Bi". Este vorba despre metilesteri ai acizilor graşi, obţinuţi prin esterificarea uleiurilor de rapiţă, alună, bumbac, palmier, floarea soarelui şi soia. Cu acest carburant funcţionează în prezent cîteva autobuze din localitatea Vicenza (Italia). Conform rezultatelor testelor efectuate la Laboratorul de Testare a Carburanţilor din Milano, acest nou tip de carburant poate fi întrebuinţat pentru orice motor Diesel, avînd calităţi similare cu cele ale motorinei. Conform declaraţiilor reprezentanţilor firmei Novamont, care produce acest carburant, produsul "Diesel-Bi" este mai ieftin decît motorina, nu implică emisii de sulf şi de hidrocarburi nesupuse arderii, iar emisiile de funingine sînt de douăzeci de ori mai reduse decît în cazul folosirii motorinei. Reprezentanţii firmei Novamont au în vedere construirea de instalaţii cu capacităţi de cîteva zeci de mii de tone pe an în Italia şi Germania, destinate realizării acestui nou tip de carburant şi efectuarea de noi teste în S.U.A., teste legate de noul produs. Se au în vedere de asemenea şi experienţe legate de posibilităţile de încălzire a unităţilor industriale şi a locuinţelor,

xxx Europa Chemie, nr.3-4, 1992, p.11

R.S.

DIVERSE

Creşterea eficienţei protecţiei plantelor cu ajutorul polimerilor. Dacă substanţele active ale unui produs destinat protecţiei plantelor sînt introduse într-o caşetă din polimer, produsul respectiv devine mai eficient şi mai puţin dăunător pentru mediul înconjurător. Aceasta este concluzia, care s-a tras,

în urma efectuării unor experienţe în Japonia. O condiţie foarte importantă, pe care trebuie să o îndeplinească produsele moderne destinate protecţiei plantelor, este aceea ca substanţele active să se descompună cît mai rapid. Pe de altă parte pentru combaterea diverşilor dăunători, a diverselor boli şi a buruienilor, este necesar ca substanţele active să acţioneze pe o anumită perioadă de timp. Din acest motiv este necesar ca tratarea cu produse destinate protecţiei plantelor, produse care se descompun uşor, să se efectueze în mai multe rînduri. Pe baza experienţelor efectuate în Japonia s-a demonstat că, dacă substanţele active sînt introduse într-o casetă din material plastic, acestea pot fi dozate în mod controlat. Astfel este posibilă întrebuinţarea unei substanţe active, care se descompune uşor pe o perioadă mai îndelungată de timp, în concentraţii corespunzătoare în vederea protejării plantelor şi solului. Cantitatea de substanţă activă va fi mult mai mică. Folosindu-se diverşi polimeri se poate stabili perioada necesară ieşirii substanţelor active din învelişul de plastic.

xxx Europa Chemie, nr.6, 1992, p.9

R.S.

Un nou laborator destinat cercetărilor în domeniul coroziunii. In acest an a fost inaugurat un nou laborator destinat cercetărilor în domeniul coroziunii, aparţinînd firmei Krupp VDM. Acest laborator a fost construit în numai şase luni. Laboratorul amintit, a cărui construcţie a început în ianuarie 1992, dispune de o suprafaţă de 700 m^2. In cadrul acestui laborator se vor desfăşura activităţi de cercetare în domeniul coroziunii, axate pe patru sectoare de bază: materiale noi, asigurarea calităţii în cadrul producţiei, sprijinirea activităţii de marketing şi activităţi de consultanţă tehnică, cît şi cercetări-pilot în colaborare cu beneficiarul.Pentru atingerea acestor scopuri, echipa de bază formată din zece persoane întreţine relaţii strînse cu laboratoarele de cercetare din Germania şi din alte ţări. Este vorba de exemplu de colaborarea cu institutul de Cercetare Krupp, aparţinînd concernului Krupp, institut, care îşi are sediul la Essen, cu Laboratorul Central al Societăţii pentru Metale din Frankfurt, cu Institutul de Cercetări Mannesmann cît şi cu Institutul de Cercetare în Domeniul Coroziunii din Dresda, fostul sediu central al Protecţiei împotriva Coroziunii din fosta R.D.G. Firma Krupp VDM investeşte aproximativ 1,2% din totalul cifrei de afaceri în cercetare şi dezvoltare.

xxx Chemische Rundschau, 45, nr.22, 1992, p.4

R.S.

Razele solare reprezintă un pericol. Datorită deteriorării stratului de ozon, razele solare reprezintă un pericol pentru om. Această afirmaţie a fost făcută de către directorul unui institut de cercetări atmosferice din Garmisch-Partenkirchen. Expunerea la soare fără asigurarea unei protecţii corespunzătoare împotriva luminii implică creşterea posibilităţii de apariţie a cancerului pielii şi a altor afecţiuni ale acesteia. S-a constatat că numărul cazurilor de cancer al pielii a crescut şi datorită modului în care se petrece timpul liber, în special datorită faptului că mulţi îşi petrec concediile pe litoral, în ţări situate în sudul Europei.

xxx Chemische Rundschau, 45, nr.22, 1992, p.1

R.S.

Pigmenţi cu nuanţă teracot. Firma americană "Cabot Corp." a introdus pe piaţă prima serie de materiale plastice de joasă densitate, de culoare teracot, materiale pe bază de polietilenă, avînd un conţinut de 50% pigment pe bază de oxid de fier. Cele trei nuanţe de pigmenţi realizate de specialiştii firmei amintite anterior este vorba despre produsele XP 9273, SP 9274, XP 9276 se folosesc în producţia de piese formate prin injecţie, piese cu pereţi subţiri, cum ar fi vasele din plastic pentru flori. Pigmenţii amintiţi sînt compatibili cu LDPE, HDPE, copolimeri etilenici şi polipropilenă şi se folosesc în procentaje de 2 pînă la 8% în amestecurile respective.

xxx Europa Chemie, nr.1-2, 1992, p.10

R.S.

Un nou tip de regulator de uz industrial. Specialiştii firmei "ABB Metrawatt GmbH" au pus la punct un nou tip de regulator compact, industrial, cu comandă digitală, astfel lărgindu-se paleta de produse puse la punct de către specialiştii firmei amintite. Avantajele deosebite, pe care le oferă noul tip de regulator, R 0500, constau în faptul că acesta poate fi folosit în multe domenii şi situaţii şi poate fi manevrat foarte uşor. Modelul R 0500 este structurat modular şi poate fi întrebuinţat în orice domeniu şi în orice situaţie. In funcţie de domeniul de întrebuinţare regulatorul este dotat cu cartele de intrare şi de ieşire. Un exemplu, în ceea ce priveşte concepţia modernă în domeniul reglării, îl constituie cartela de intrare care, cu ajutorul aparaturii software, poate fi prelucrată în funcţie de domeniul de întrebuinţare. Noul tip de regulator poate fi dispus cu maximum patru intrări analoage şi patru ieşiri binare. Intrările pot fi dispuse liniar pentru elemente termice, termometre cu rezistenţă şi semnale normate de curent (este vorba de tensiune şi intensitate). Ieşirile se pot întrebuinţa pentru reglări în două, în trei sau în mai multe etape, sau pentru reglare pas cu pas, dispunîndu-se de o ieşire analoagă, care se poate folosi de exemplu pentru o mărime caracteristică a procesului. Regulatorul dispune şi de un punct de racordare necesar pentru transmiterea datelor. Prin acest punct de racordare se pot transmite date spre un calculator PC sau SPS. Pentru IBM PC compatibil se oferă aparatură software specială. Regulatorul R 0500 se poate folosi pentru reglarea presiunii, debitului, gradului de umplere, umidităţii. Funcţia de reglare poate fi configurată cu valoare fixă, şir, diferenţă, raport, reglare tip cascadă. Algoritmul de reglare corespunde cu PID şi lucrează cu autooptimizare. Dacă se doreşte un regulator tip cascadă componentele "Master" şi "Slave" sînt montate în aceeaşi carcasă. Prin aceasta se garantează reducerea timpului de reglare şi absenţa vibraţiilor. In cazul unei astfel de dispuneri a regulatorului, acesta va fi comandat cu ajutorul unei tastaturi. Persoana, care lucrează cu regulatorul, va afla fiecare parametru pe rînd.

xxx Europa Chemie, nr.1-2, 1992, p.10

R.S.

Combaterea SIDA prin intermediul tehnologiei genetice. La Institutul de Cercetări al firmei Sandoz AG, institut care îşi are sediul la Viena, vor începe cercetări, pe baza cărora urmează să se demonstreze, dacă celulele umane, modificate genetic şi imunizate, pot fi afectate de virusul SIDA. Dacă acestea nu vor fi afectate de virus, înseamnă că au devenit imune faţă de SIDA. Acest lucru ar implica un progres foarte important în cercetarea legată de SIDA. Conform declaraţiilor reprezentanţilor firmei Sandoz, la cercetările amintite vor participa şi cercetători americani.

xxx Europa Chemie, nr.3-4, 1992, p.10

R.S.

Un studiu fundamental al eficienţei fermentaţiei metanului prin ozonizarea nămolului în exces. In fermentaţia anaerobă a nămolului în exces prin metoda nămolului activat, a fost studiat efectul pretratării nămolului în exces cu ozon la creşterea formării de metan şi reducerea cantităţii de materii organice.

Cînd s-a suflat ozon prin nămolul în exces de concentraţie 6-17 kg/m^3 cu o viteză de 0,378 m^3/h timp de 5-15 min, a scăzut concentraţia de MLSS (concentraţia solidelor suspendate în soluţia amestecată, kg/m^3 şi au crescut concentraţiile de COD (necesarul de oxigen chimic, kg/m_3) şi BOD solubil(necesarul de oxigen biochimic, kg/m3). Un maxim de 20% materii organice în nămolul în exces a putut fi descompus şi solubilizat prin ozonizarea în acest mod, indiferent de pH iniţial. Ozonizarea a crecut cantitatea altor gaze şi metanul generat pe unitate de greutate de materii organice prin fermentaţia anaerobă de 1,5-2,7 şi respectiv 1,7-3,7 ori, ceea ce demonstrează eficienţa ozonizării.

KISHIMOTO, T., International Chemical Engineering, 32, nr.2, 1992, p.331

M.C.

Curăţirea cisternelor şi recipienţilor. Hochst AG a construit prima instalaţie modernă de curăţire a cisternelor şi recipienţilor, care printr-o triplă aspiraţie asigură eliminarea solvenţilor şi a vaporilor, ce apar în cursul operaţiei de curăţire, în funcţie de încărcătura anterioară. Operaţia se efectuează prin comanda de la distanţă a 16 dispozitive pneumatice de ridicare, care execută toate manevrele necesare. Odată cu intrarea vagonului în hala de curăţire are loc amplasarea automată laterală a grătarelor pentru protecţia omului, care va lucra pe partea superioară a vagonului cisternă. Apoi dispozitivele pneumatice prin comanda de la distanţă deschid capacele gurilor de vizitare, introduc sondele în interiorul cisternelor şi execută spălarea la presiunea de 15 bari, în funcţie de încărcătura anterioară, cu apă caldă sau rece, cu sau fără adaosuri de solvenţi. In timpul operaţiei de spălare, gurile de vizitare sînt închise etanş cu ajutorul unor piese conice (asemănătoare dopurilor de plută), prin care trec sondele de spălare şi de aspiraţie. Realizarea acestor piese de închidere, cu posibilităţi generale de etanşare perfectă, s-au obţinut după îndelungate cercetări. După terminarea spălării are loc aspirarea atît a apei folosite, cît şi a gazelor şi vaporilor formaţi în această fază. Pentru faza de aspiraţie, ţinînd seama de caracterul exploziv al vaporilor şi gazelor, au fost prevăzute 3 măsuri de siguranţă :

- curentul de gaz aspirat este inertizat prin adaos de azot, iar conţinutul de oxigen este analizat continuu;
- pe traseul spre instalaţia de ardere sînt montate filtre de flacără;
- viteza curentului de gaz este controlată continuu şi ţinută la valori superioare vitezei de ardere. Din cauza pericolului de explozie dispozitivele de ridicare sînt protejate antiex. Instalaţia şi-a confirmat performanţele realizînd cu o echipă de 3 muncitori curăţirea a 2400 vagoane cisternă anual.

xxx Chemische Industrie - nr.6, iunie, 1991, p.90

N.G.

Progrese în domeniul compresoarelor. In industria chimică compresoarele sînt supuse unor condiţii dure. Trebuie comprimate şi transportate medii agresive care, cel mai ades, conţin aerosoli şi praf, ceea ce pune probleme dificile atît în alegerea materialelor cît şi sub aspect constructiv. Ţinînd seama de aceste condiţii precum şi de faptul că în funcţionarea compresoarelor cea mai mare parte a costurilor revin consumului energetic, marile firme producătoare şi-au îndreptat eforturile de perfecţionare în următoarele direcţii :

- Mărirea duratei de utilizare a compresoarelor elicoidale este condiţionată de durabilitatea lagărelor. Principala posibilitate de îmbunătăţire a acestora o constituie reducerea turaţiilor, ceea ce pînă de curînd era legat de micşorarea debitelor şi de randament redus. Prin elaborarea unor noi profile s-au putut realiza lagăre de dimensiuni mari, care la turaţii reduse, asigură aceleaşi capacităţi;
- Un progres important în ce priveşte economicitatea se aşteaptă de la introducerea rotoarelor ceramice. Din anul 1988 se găsesc în funcţiune aparate cu rotoare de 72 şi 105 m;
- Calitatea aerului comprimat, în sensul reducerii la minim a conţinutului de ulei, a cunoscut progrese prin supunerea aerului comprimat unor impacturi cu suprafeţe plane, prin care uleiul este separat aproape 100%. Aceasta face ca filtrelor să le rămîmă de reţinut cantităţi mici de ceaţă sau vapori de ulei;
- Reducerea consumului de energie a compresoarelor a făcut obiectul a numeroase cercetări urmărind recuperarea căldurii sau chiar a reducerii, pe cît posibil, a formării de căldură. In afară de tradiţionalele schimbătoare de căldură pentru recuperare, în scopul evitării formării acesteia, realizările moderne prevăd aceeaşi turaţie la electromotor şi compresor, soluţie care înlătură necesitatea unui reductor de turaţie. Deşi tehnica convertirii frecvenţei şi mai ales cea a acţionării prin înaltă frecvenţă sînt încă scumpe, au fost deja realizate motoare cu înaltă frecvenţă.

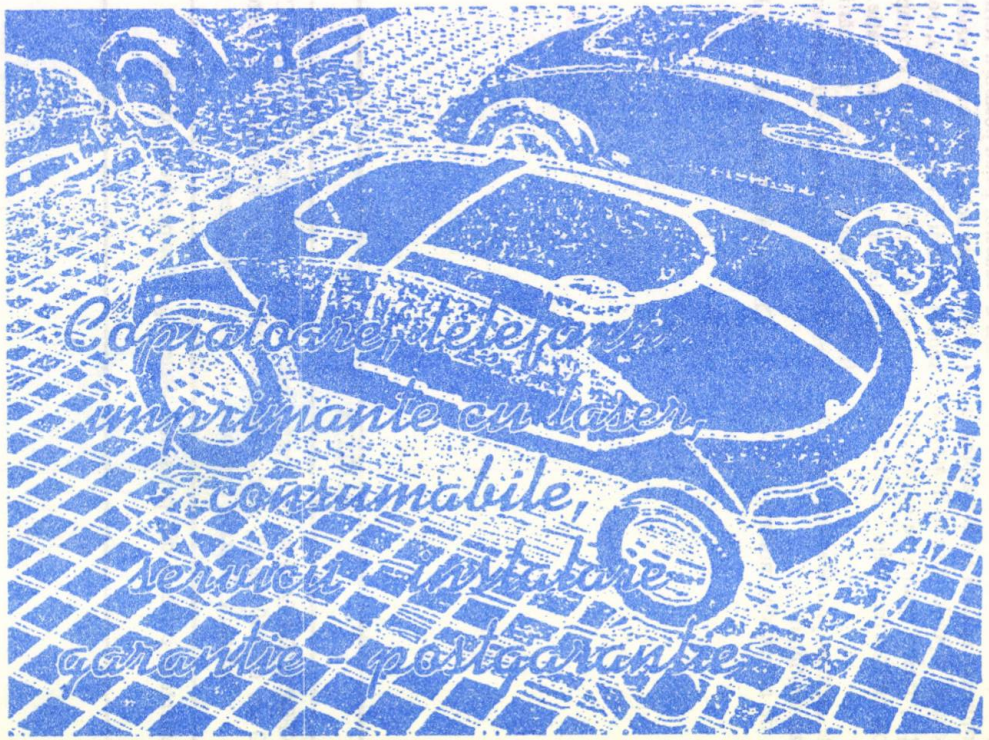
xxx Chemische Industrie, nr.6, iunie, 1991, p.80

N.G.

REVISTA DE CHIMIE
Redacţia : CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, sector VI, 77131, C.P.12-202, telefon 6372593 sau 6376500 int.22, cont virament 301.45.07.01., B.C.Română, filiala sector VI. Grafica : C.Gherase; corectura : Amelia Constantinescu.
Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

SIMPLITATEA INTELIGENȚEI

MINOLTA



ASTRAES PRODIMEX srl

Distribuitor autorizat MINOLTA ROMANIA

- Calea Plevnei 139,
  77131-Bucuresti-6
- C.P. 74-128
  77400-Bucuresti-6
- Telefon: 637.6500/26
- Telefax: 312.3160

SIMPLITATEA INTELIGENȚEI

MINOLTA

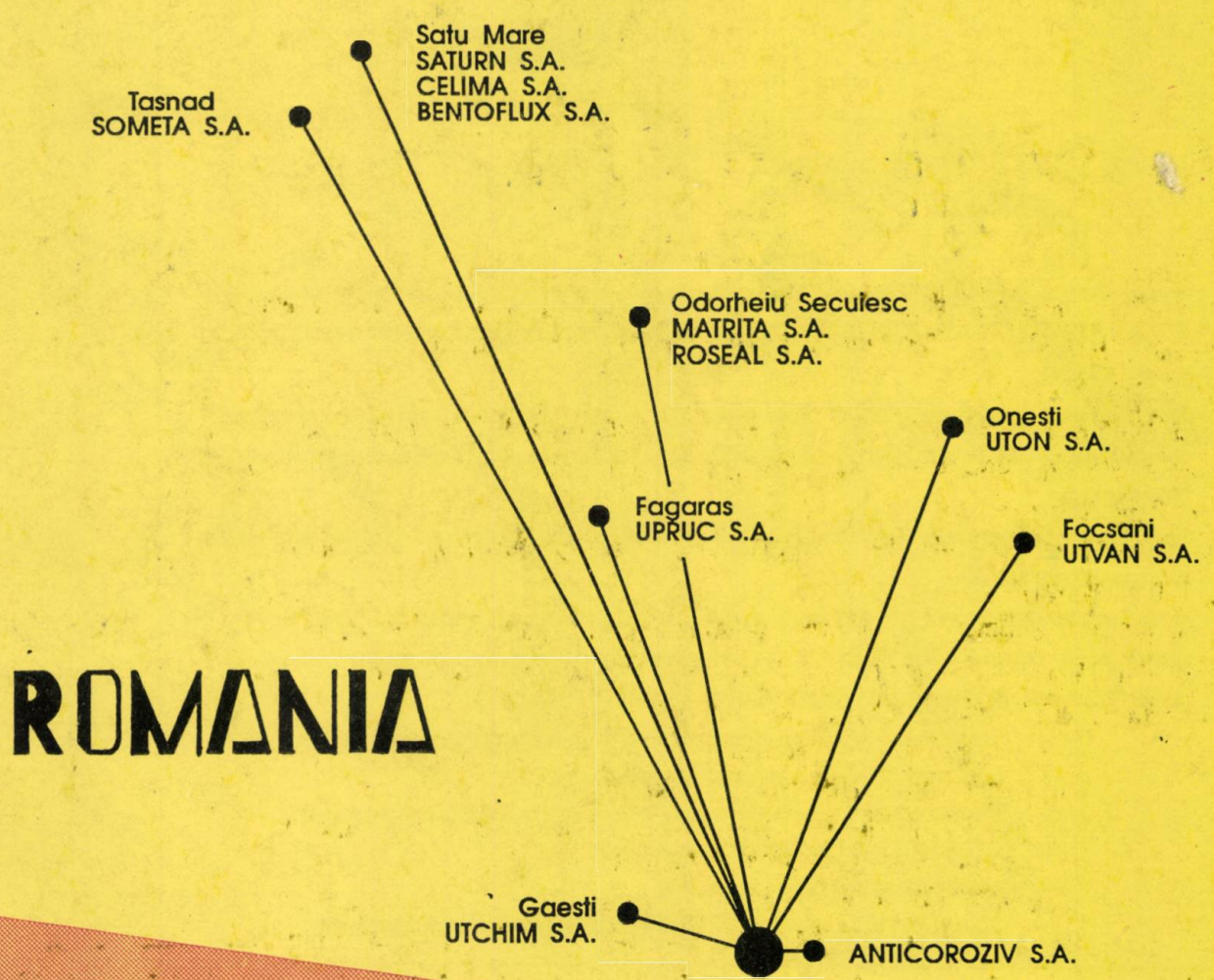
ASTRAES PRODIMEX srl

Distribuitor autorizat MINOLTA ROMANIA

SOMUC S.A.

SOCIETATEA COMERCIALA
SOMUC S.A.
REGISTRUL COMERTULUI J40/351/1991

Un grup de producatori experimentati, asociati ai firmei SOMUC S.A. Bucuresti, in producerea si desfacerea de utilaje si echipamente pentru industria chimica, petrochimica si alimentara, va propune o gama larga de servicii.
Punem la dispozitia dv. intregul ansamblu al posibilitatilor noastre.
Produsele noastre au fost solicitate si achizitionate in vederea realizarii unor investitii in Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastra cuprinde o gama larga de produse executate atit in conceptie proprie, cit si dupa documentatii tehnice furnizate de beneficiar.



BUCURESTI - SOMUC S.A.
Bd. Th. Pallady nr. 313; sector 3; cod 74584
telefon: 305420; telex: 11607

«PECO» S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE ROMÂNEȘTI

1993 JAN 0 2

- Societatea comercială "PECO" S.A. desfășoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE PROPRII la INTERN prin depozite, prin tranzit și prin stații "PECO"
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin rețeaua proprie mărfuri și produse de fabricație românească, provenite din import sau preluate în consignație.
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.
- Societatea comercială "PECO" S.A. efectuează diferite activități de servicii.
- Societatea comercială "PECO" S.A prin secția proprie de Cercetare Proiectare execută studii și proiecte în domeniile:
  - depozite și stații pentru distribuția produselor petroliere;
  - gospodăriri de carburanți și lubrifianți;
  - construcții și amenajări spații comerciale, camping, parcări;
  - S.T.E.-uri pentru locații de gestiune;
  - studii pentru vînzări și active;
  - consultanță și asistență tehnică de specialitate în domeniu.

TEL: (01) 613-3810
FAX: (01) 613-8112
FAX: (01) 615-2365
TLX: 10 739 A

STR. GENERAL BUDIŞTEANU 11bis
BUCUREŞTI, sector 1

E 1446

noiembrie-decembrie 1992
vol. 43, pag. 693-756
Chem. Abs. :
RCBUAU 43(11-12)693-756(1992)

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ
MARKETING-MANAGEMENT
RECENZII

11-12 '92

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE
LA PUBLICAŢIILE

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din cercetare cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

CHIMINFORM DATA

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S.A.: Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, sector 6
Telefon: (01)637-6500/22 sau (01)637-2593; Telefax: (01)312-3160
CONT VIRAMENT: 301.4507.01 la Banca Comercială Română, Fil. sector 6

ABONNEMENTS PAR:
CHIMINFORM DATA S.A. ROUMANIE-BUCAREST, 139,Calea Plevnei, secteur 6
Boîte Postale: 12-202; Télécopieur: +40 1 312-3160
BANQUE: B.C.R. Fil. Secteur 6, compte US$: 47.21.016006
CÔUT D'UN ABONNEMENT: 144$-REVISTA DE CHIMIE, 60$-MATERIALE PLASTICE

PENTRU ANUL 1993

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL INVĂŢĂMÎNTULUI ŞI ŞTIINŢEI
Departamentul Ştiinţei

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

noiembrie-decembrie 1992
vol. 43, pag. 693 - 756
Chem. Abs.:
RCBUAU 43(11-12)693-756(1992)

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, VIRGILIU BĂNCILĂ, GHEORGHE BRANISTE, VALENTIN DUMITRU, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ(redactor şef); DOINA BARBOS(redactor de rubrică)

11-12

M. IOVU şi E. DOROBANŢU 697-699 **Aminometil furfuril eteri**

C. CIUGUREANU şi V. ŞUNEL 700-703 **Derivaţi peptidici pe suport de 1,2,4 - triazol cu potenţială activitate biologică**

T. CONSTANTINESCU, S. BUDRUGEAC şi E. PURICEL 704-709 **Studiu privind obţinerea maltolului prin hidroliza streptomicinei**

V.PĂRĂUŞANU, I.PONORAN, G.GOLFINOPOULOS şi P.SÂRBU 710-715 **Sinteza xilenilor pe catalizatori zeolitici**

H. PAVEN şi S. POPOVICS 716-722 **Reologia compoziţelor polimerice. VII. Aproximaţia mediilor compozite în materiale binare cu comportare viscoelastică liniară**

Z. GROPŞIAN, L. GABOR, R. MINEA şi D. GABOR 723-725 **Contribuţii la caracterizarea dimensională a lichidelor magnetice**

R. DIMA şi O. FLOAREA 726-729 **Valorificarea minereurilor de sulf. IV. Corelarea principalilor factori ce intervin în procesul de ardere a concentratelor de sulf**

N. ROŞU, V.TAMAŞ şi M. S. IONESCU 730-733 **Metoda de separare şi determinare densitometrică a paracetamolului, fenacetinei, cafeinei şi codeinei din comprimatele de codamin - P**

SCURTE COMUNICĂRI

N. IUTEŞ - PETRESCU, A. PLATON şi T. IUTEŞ-PETRESCU 734-735 **Comportamentul reologic al unor reziduuri petroliere**

Biotehnologie 736 ♦ Conjunctură economică 740 ♦ Cronică 696, 729 ♦ Documentare 750 ♦ Informaţii tehnico-ştiinţifice 746 ♦ Recenzii 715

INHALT

M. IOVU, E. DOROBANŢU
Aminomethyl Furfuril Äther 697

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL
Peptidderivete auf 1,2,4 Triazolträger mit potentieller biologischer Tätigkeit 700

T. CONSTANTINESCU, S. BUDRUGEAC, E. PURICEL
Studium betreffend die Erhaltung des Maltols durch Hydrolyse des Streptomyzins 704

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, G. GOLFINOPOULOS, P. SÂRBU
Synthese der Xylene auf zeolithischen Katalysatoren 710

H. PAVEN, S. POPOVICS
Rheologie der Polymerzusammensetzungen. VII.Schetzung betreffend die Zusammensetzungsmittel in binären Materialien mit viskoelastischem linearem Verhalten 716

Z. GROPŞIAN, L. GABOR, R. MINEA, D. GABOR
Beiträge zur dimensionellen Charakterisierung der magnetischen Flüssigkeiten 723

R. DIMA, O. FLOAREA
Verwertung der Schwefelerze.IV.Korrelation der Hauptfaktoren welche in den Prozess der Verbrennung der Schwefelkonzentrate eingreifen 726

N, ROŞU, V.TAMAŞ, M.S.IONESCU
Methode zur Trennung und zur densitometrischen Bestimmung des Parazetamols, Phenazetins, Kaffeins und Kodeins aus Codamin-P Pillen 730

KURZBERICHTE

N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON, T. IUTEŞ-PETRESCU
Rheologisches Verhalten einiger Erdölabfälle 734

Zweks Kontaktaufnahme mit den Verfassen wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România.

SOMMAIRE

M. IOVU, E. DOROBANŢU
Aminométhyl furfuryl ethers 697

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL
Dérivés péptidiques à support de 1,2,4 - triazol à potentielle activité biologique 700

T. CONSTANTINESCU, S. BUDRUGEAC, E. URICEL
Étude concernant l'obtention du maltole par l'hydrolyse de la streptomycine 704

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, G. GOLFINOPOULOS, P. SÂRBU
Synthèse des xylènes sur catalyseurs zéolithiques 710

H. PAVEN, S. POPOVICS
Rhéologie des composites polymériques. VII. Approximation des méditations composites dans les matériaux binaires à comportement viscoélastique linéaire 716

Z. GROPŞIAN, L. GABOR, R. MINEA, D. GABOR
Contributions à la caractérisation dimensionnelle des liquides magnétiques 723

R. DIMA, O. FLOAREA
Valorisation des minérais de soufre. IV. Corrélation de principaux facteurs qui interviennent dans le processus de combustion des concentrés de soufre 726

N. ROŞU, V. TAMAŞ, M. S. IONESCU
Méthode de séparation et de détermination densitométrique du paracétamol, de la phénacétine, de la coféine et de la codéine des comprimés de codamine-P 730

BRÈVES COMMUNICATIONS

N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON, T. IUTEŞ-PETRESCU
Comportement rhéologique de quelques résidus pétrolières 734

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

CONTENTS

M.IOVU, E. DOROBANŢU
Aminomethyl Furfuryl Ethers 697

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL
Peptide Derivatives, on 1,2,4-Triazole Support, Having Potential Biological Activity 700

T. CONSTANTINESCU, S. BUDRUCEAG, E. PURICEL
A Study on Maltol Production by Streptomycin Hydrolysis 704

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, G. GOLFINOPOULOS, P. SÂRBU
Xylenes Synthesis on Zeolite Catalysts 710

H. PAVEN, S. POPOVICS
Rheology of PolymericComposites. VII. Composite Averages Approach for Binary Materials with Linear Viscoelastic Behaviour 716

Z. GROPŞIAN, L. GABOR, R. MINEA , D. GABOR
Contribution to the Dimensional Characterization of Magnetic Liquids 723

R. DIMA, O. FLOAREA
Sulphur Ores Turning to Higher Value.IV. Correlation of the Main Factors in the Sulphur Concentrates Burning Process. 726

N. ROŞU, V. TAMAŞ, M. S. IONESCU
A Method for the Paracetamol, Phenacetine Caffeine and Codeine Separation and Determination in the CODAMIN-p tablets 730

BRIEF COMMUNICATIONS

N. IUREŞ-PETRESCU, A. PLATON, T. IURES-PETRESCU
Rheological Behaviour of Some Petroleum Wastes. 734

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti Calea Plevnei nr.139, C.P.12-202, România.

СОДЕРЖАНИЕ

М. ЙОВУ, Е. ДОРОБАНЦУ
Аминометилфурфурил фиры 697

К. ЧЮГУРЯНУ, В. ШУНЕЛ
Пептидовые производные на подставке 1,2,4-триазол с потенциальной биологической активностью 700

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, С. БУДРУДЖЯК, Е. ПУРИЧЕЛ
Рассмотрение получения мальтоля через гидролиз стрептомицина 704

В. П Р УШАНУ, И. ПОНОРАН, Г. ГОЛФИНОПУЛОС, П. СЫРБУ
Синтез ксилола на цеолитных катализаторах 710

Х. ПАВЕН, С. ПОПОВИЧ
Реология полимерных составов.VII Приближение композитных усреднений бинарных материалов с вязкоупругим линейным поведением 716

З. ГРОПШЯН, Л. ГАБОР, Р. МИНЯ, Д. ГАБОР
Вклад в размерном представлении магнитных жидкостей 723

Р. ДИМА, О. ФЛОАРЯ
Освоение серной руды.IV Коррелация основных факторов, появляющиеся в процессе сгорания сернистых концентратов 726

М. РОШУ, В. ТАМАШ, М. С. ИОНЕСКУ
Метод денситометрического выделения и определения парацетамола, фенацетина, кофеина и кодеина в таблетках кодамина-П 730

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. ЮТЕШ-ПЕТРЕСКУ, А. ПЛАТОН, Т. ЮТЕШ-ПЕТРЕСКУ
Реологическое поведение некоторых нефтяных остатков 734

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу :Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202,

30 de ani de petrochimie la Petrobrazi S.A.

In zilele de 11-12 iunie 1992 a avut loc simpozionul cu tema "30 de ani de petrochimie" prilejuit de aniversarea înfiinţării Combinatului Petrochimic Brazi (S.C.Petrobrazi S.A.). Simpozionul a fost organizat de către S.C.Petrobrazi S.A. şi Institutul de Cercetare ICECHIM Filiala Brazi.

Prin tematica şi problematica abordate, lucrările acestei manifestări au prilejuit un larg schimb de experienţă între specialişti din cercetare, proiectare, învăţământ superior, management şi producţie, în domeniul petrochimiei.

In cadrul lucrărilor simpozionului s-au prezentat, în plan, următoarele conferinţe:

1. Treizeci de ani de petrochimie la Brazi, ing.Gh. Branişte, S.C. Petrobrazi S.A.
2. Acizi şi baze. Sisteme superacide în izomerizarea alcanilor, prof. dr. ing. F.Cuiban, Institutul de Petrol şi Gaze, Ploieşti
3. Progrese în poliolefine, dr. ing. C. Andrei, ICECHIM Filiala Brazi
4. Zeoliţi în petrochimie, dr. ing. D. Mănoiu, ICERP S.A.

In cadrul simpozionului s-a organizat şi o masă rotundă cu tema "Trecerea la economia de piaţă-căi şi metode de adaptabilitate a societăţii comerciale Petrobrazi S.A. ," condusă de dr.ec. N.Popa, Petrobrazi S.A.

In prima conferinţă au fost prezentate etapele de dezvoltare a petrochimiei la Brazi, precum şi preocupările societăţii comerciale Petrobrazi S.A. pentru integrarea în economia de piaţă.

In continuare, participanţilor le-au fost oferite consideraţii asupra conceptului de acizi şi baze în contextul înţelegerii echilibrelor acido-bazice, care duc la modificarea proprietăţilor substanţelor, făcîndu-se referiri la unele reacţii ale compuşilor organici.

In conferinţa prezentată de dr. ing, D. Mănoiu, ICERP Ploieşti, s-a evidenţiat rolul zeoliţilor în procesele petrochimice.

De un deosebit interes s-a bucurat conferinţa asupra progreselor realizate în domeniul poliolefinelor, orientate mai ales în direcţia perfecţionării tehnologiilor clasice, în scopul obţinerii de polimeri cu proprietăţi superioare, dirijate, cu cheltuieli diminuate.

A fost reliefat locul prioritar ocupat de poliolefine în ierarhia producerii şi utilizării polimerilor în diverse domenii.

In cadrul simpozionului au fost prezentate 76 lucrări, grupate în trei secţiuni poster:

A. Petrochimie, catalizatori.
B. Polimeri.
C. Analize, coroziune şi probleme economice.

Lucrările expuse în secţiunea A au evidenţiat interesul acordat de colectivele de cercetători sintezei de antioxidanţi pentru poliolefine şi cauciuc, precum şi de inhibitori necesari stabilizării diferiţilor monomeri şi a carburanţilor.

O altă serie de lucrări a cuprins cercetări efectuate în direcţia sintezei de intermediari utilizaţi pentru obţinerea de antioxidanţi, stabilizatori UV de tip HALS, precum şi de compuşi necesari sintezei oxo a alcoolilor sau a plastifianţilor.

Unele lucrări ştiinţifice au prezentat cercetări asupra diverşilor catalizatori folosiţi în procesele de rafinării şi tehnologii petrochimice.

Un loc important l-au ocupat lucrările ce concretizează preocupări ale specialiştilor în direcţia reducerii consumurilor de energie în procesele de prelucrare a ţiţeiului în rafinării.

Alte lucrări ştiinţifice cu largă aplicabilitate au prezentat cercetări efectuate asupra unor procese unitare de rafinărie şi petrochimie.

Lucrările expuse în secţiunea B au evidenţiat interesul acordat obţinerii unor noi sortimente de polimeri, sau polimeri modificaţi, cu caracteristici speciale.

S-au remarcat lucrările în care s-au abordat probleme de stabilizare a poliolefinelor şi cauciucului, precum şi contribuţii la elucidarea mecanismului de acţiune individuală sau sinergismului în stabilizarea acestor polimeri.

S-a evidenţiat interesul acordat de cercetători în direcţia stabilizării polietilenei cu produse din gama medicamentelor umane (Vitamina E), care conferă o stabilizare superioară şi o lipsă totală de toxicitate.

Un loc important l-au ocupat lucrările ce au evidenţiat cercetări în domeniul obţinerii de noi iniţiatori de polimerizare, cu eficacitate ridicată la temperaturi mai scăzute, precum şi de obţinere a unor solvenţi de polimerizare.

Lucrările prezentate în secţiunea C au evidenţiat preocuparea cercetătorilor în direcţia caracterizării profunde, prin metode fizico-chimice a produselor sintetizate, din punct de vedere al compoziţiei şi al purităţii acestora.

De asemenea, multitudinea instrumentaţiei de laborator a fost utilizată la determinarea unor elemente ce intră în compoziţia catalizatorilor folosiţi în diverse procese petrochimice.

O preocupare specifică exploatării instalaţiilor de rafinărie şi petrochimie a fost evidenţiată în lucrările de coroziune.

Programul simpozionului organizat la Ploieşti a evidenţiat diversitatea preocupărilor cercetătorilor pentru modernizarea proceselor de rafinărie şi petrochimie, precum şi de obţinere de produse de calitate superioară cu cheltuieli de producţie diminuate.

Simpozionul ştiinţific "30 de ani de petrochimie la Brazi" a fost o reuşită în domeniu.

ELENA MOLDOVAN

MIRCEA IOVU
EMILIA DOROBANŢU

Aminometil furfuril eteri

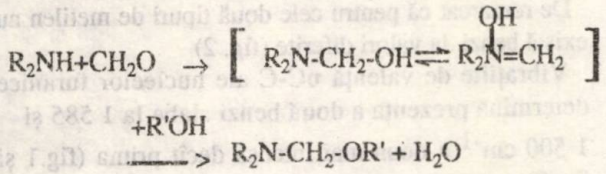
C.Z: 547. 374

Starting from the finding that the aminomethylbenzyl ethers show an analgesic activity, we thought it interesting, both in as far as the preparation aspects and their modified analgesic activity are concerned, to obtain some aminomethyl-furfuryl ethers having in their molecules the benzyl radical replaced by a furfuryl one, where the furan nucleus is less aromatic than the benzene one.

The new aminomethykl-furfuryl ethers were obtained by condensing the secondary amines with formic aldehyde and furfuryl alcohol.

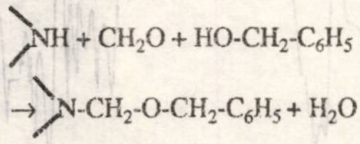
In lucrări anterioare, foarte vechi, pe care le citează Putochin [1], se menţionează condensarea aminelor secundare cu aldehida formică cu formarea de hidroximetil amine.

Maxwell şi Robinson [2] au tratat cu alcooli, aminoalcoolii rezultaţi din reacţia aminelor secundare cu aldehida formică în prezenţa carbonatului de potasiu în exces.



Produsele de reacţie, α - aminoeterii, sînt suficient de stabile pentru a putea fi purificate prin distilare la presiune atmosferică [3] .

Intr-un articol anterior s-a prezentat sinteza unor aminometil benzil eteri prin condensarea de amine secundare aciclice sau ciclice cu aldehidă şi alcool benzilic la rapoarte echimoleculare [4]:



Aminoetil benzil eterii au fost testaţi farmacodinamic urmărindu-se toxicitatea acută şi acţiunea analgezică: unii dintre ei au o potenţă analgezică superioară noraminofenazonei şi un indice de siguranţă egal cu cel al noraminofenazonei [4].

Prof. dr. chim.MIRCEA IOVU, Universitatea de Medicină şi Farmacie-Bucureşti. Facultatea de Farmacie.
Farm. EMILIA DOROBANŢU, Oficiul farmaceutic nr.1-Bucureşti.

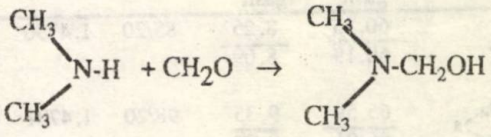
Considerînd că un radical furfuril, care conţine un nucleu cu caracter aromatic, furanic, este adevărat mai slab decît al benzenului, dar care conţinînd oxigen în nucleu, poate acţiona diferit asupra oxigenului eteric şi în consecinţă asupra azotului aminic, modificînd activitatea farmacologică., s-a trecut la sintetizarea unor aminometil furfuril eteri nedescrişi în literatură.

Partea experimentală

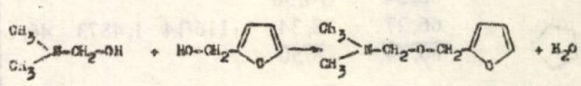
Pentru sinteza aminometil furfuril eterilor s-au condensat amine secundare aciclice ca: dimetilamina, dietilamina şi dipropilamina, sau ciclice ca: pirolidina şi piperidina cu aldehida formică şi alcoolul furfurilic la rapoarte echimoleculare.

Cei trei reactivi se adaugă de la început, dar ultimul adăugat este amina.

In prima etapă se formează hidroximetilamina după o reacţie exotermă. De exemplu:



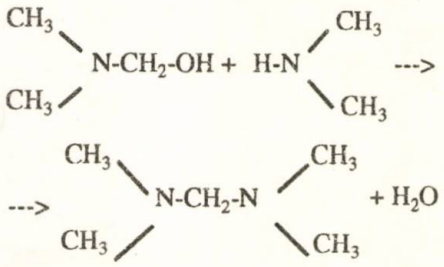
Hidroximetilamina se condensează în continuare cu alcoolul furfurilic:



Pentru eliminarea apei, provenită din reacţie şi a celei provenită din soluţia de aldehidă formică, se adaugă amestecului de reacţie o cantitate suficientă de sulfat de sodiu. După 12 h se decantează lichidul organic şi se supune distilării fracţionate la vid.

Ca produs secundar de reacţie se poate forma aminalul,

reacţie favorizată de un exces de amină şi lipsa alcoolului furfurilic:



Diaminometanii, aminalii au temperaturi de fierbere mai coborîte decît furfuril aminometil eterii corespunzători, fapt ce permite o uşoară separare prin distilare.

Sinteza dietilaminometil furfuril eterului

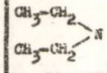
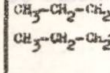
Intr-un flacon Erlenmeyer de 100 ml s-au introdus 6,25 g alcool furfurilic (0,066 moli), 4,85 g dietilamină (0,06 moli) şi 1,99 g aldehidă formică (0,066 moli) în soluţie apoasă de 37%. Are loc un proces exoterm. Se adaugă 15 g Na_2CO_3 anhidru, şi se lasă 12 h. Se decantează, iar lichidul decantat se supune distilării la presiune redusă, verificîndu-se separarea fracţiunilor cu ajutorul refractometrului. Se izolează fracţiunea cu n_D^{20} = 1,4731, care distilă la 98°C/20 mmHg. Randamentul este 47,8%. Dacă în loc de decantare se realizează o filtrare pe filtrul Büchner randamentul este mai mare, dar distilarea este mai dificilă datorită apei antrenate la filtrare.

Ceilalţi furfuril aminometil eteri au fost obţinuţi în condiţii similare.

Tabelul 1

N - AMINOMETIL FURFURIL ETERI

R-CH_2-O-CH_2-

R	C, %		H, %		T..f., °C/mmHg	n_D^{20}	η, %
	Calculat	găsit	Calculat	găsit			
	60,35	60,19	8,25	8,09	85/20	1,4790	18,4
	65,59	66,01	9,35	9,77	98/20	1,4731	47,8
	68,21	68,34	10,01	10,50	127/20	1,4715	27,2
	66,27	66,34	8,34	8,50	116/14	1,4873	46,1
	67,66	67,47	8,77	9,05	130/16	1,4898	21,0

Rezultate şi discuţii

In tabelul 1 sînt prezentate formulele de structură, rezultatele analizei elementare cantitative, temperaturile de fierbere, indicii de refracţie şi randamentele noilor furfuriloaminometil eteri.

Noii compuşi sînt lichizi cu temperaturi de fierbere ce cresc cu creşterea masei moleculare şi au fost distilaţi la presiune redusă pentru evitarea descompunerii lor în timpul încălzirii.

Rezultatele analizei elementare cantitative au confirmat formulele moleculare şi au verificat puritatea noilor compuşi.

Spectre de rotaţie - vibraţie

In zona vibraţiilor de valenţă noii compuşi absorb datorită legăturilor C-H ale nucleului furanic determinînd existenţa unei benzi slabe la 3125 cm^{-1}, care poate fi pusă în evidenţă numai cînd se lucrează la concentraţii mari. De asemenea, sînt prezentate benzile datorate υC-H antisimetrice şi simetrice ale grupelor metil şi metilen, care sînt cele mai intense din spectru.

Astfel pentru dietilaminoetil furfuril eter există 4 benzi la :

2 965 cm^{-1} atribuită υCH_3 as i

2 925 cm^{-1} atribuită υCH_2 as i

2 883 cm^{-1} atribuită υCH_3 sim m (umăr)

2 855 cm^{-1} atribuită υCH_2 as i

De remarcat că pentru cele două tipuri de metilen nu există benzi la valori diferite (fig. 2)

Vibraţiile de valenţă υC-C ale nucleelor furanice determină prezenţa a două benzi slabe la 1 585 şi 1 500 cm^{-1}, a doua mai intensă decît prima (fig.1 şi fig. 2)

La 1 460 cm^{-1} este prezentă banda corespunzătoare vibraţiei de deformaţie antisimetrică δ CH_3 as.(m),

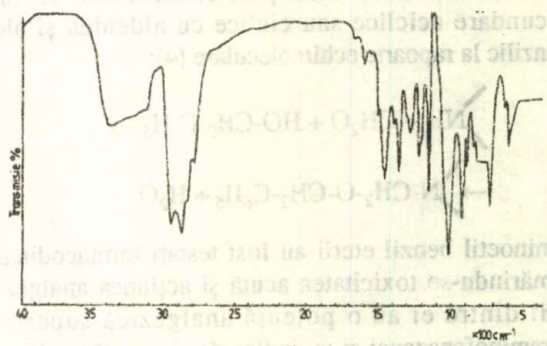


Fig. 1. Spectrul în IR al dimetilaminometil furfuril eterului.

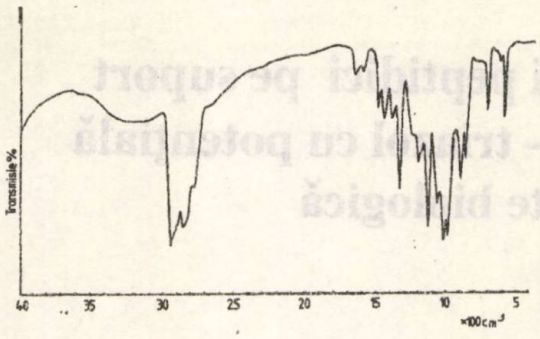


Fig. 2. Spectrul în IR al dimetilaminometil furfurii eterului

iar la 1 445cm^{-1} δCH_2; banda corespunzătoare δCH_3(s) se află la 1 375 cm^{-1} şi este ceva mai intensă.

Banda de la 1 205 cm^{-1} (*i*) este atribuită vibraţiilor de valenţă υC-N (fig. 1 şi 2).

Existenţa funcţiunii eter este confirmată de prezenţa benzii de la 1 145 cm^{-1} corespunzătoare vibraţiei de valenţă antisimetrică υC-O-C as. Banda vibraţiei simetrice se suprapune peste alte benzi, care o acoperă, ea fiind mai slabă.

Caracteristică nucleului furanic este şi banda îngustă de la 882 cm^{-1}.

Spectre de excitaţie electronică

Moleculele noilor compuşi, conţinînd nuclee furanice, absorb foarte intens în ultravioletul de cuarţ datorită tranziţiilor π —> π*, la 215-216 nm (tabelul2).

Benzile au coeficienţi de extincţie mare apropiaţi de 10 000.

Se cunoaşte faptul că , compuşii heterociclici aromatici pentaatomici au o singură bandă de absorbţie (datorată tranziţiilor π —> π*, spre deosebire de cei hexaatomici, care au două benzi (cea de a doua datorată tranziţiilor n—>π*).

Noii compuşi, care au nucleul furanic substituit cu radicali aminometoximetil, absorb slab şi la 275-312 nm, zonă în care absorb alţi compuşi care pot da tranziţii n -->π*.

Tabelul 2

BENZI DE ABSORBŢIE IN UV ALE FURFURILAMINOMETIL ETERILOR IN METANOL

R-CH_2-O-CH_2-

R	$\lambda_1$nm / ε	$\lambda_2$nm / ε
$(CH_3)_2N$-	216 / 97,20	
$(C_2H_5)_2N$-	216 / 7930	275 / 7
$(n\text{-}C_3H_7)_2N$-	216 / 8140	289 / 30
	215 / 7920	275 / 180
	215 / 8030	312 / 3

Concluzii

Hidroximetilaminele, rezultate din amine secundare şi aldehidă formică după o reacţie Mannich, pot reacţiona cu alcoolul furfurilic în care grupa hidroximetil este legată de un nucleu slab aromatic, furanul. Randamentele în aminometil furfuril eteri sînt însă aproximativ cu 50% mai mici decît în cazul folosirii alcoolului benzilic [4].

Bbliografie

1. PUTOCHIN, M.J., Ber. Ges. Physiol., **55**, 1992, p.2749.
2. MAXWELL, McLEOD, C. şi ROBINSON, M.G. J. Chem. Soc., **119**, 1921, p.1470
3. STWART, T.D. şi BRADLEY, W. E. , J. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, p.4172
4. DOBRESCU, D., IOVU, M., CRISTEA, A. şi MUZZAFAR I., Farmacia, nr. 8-10, 1983, p.65

Intrat în redacţie: 18 V 1990

CONSTANTIN CIUGUREANU
VALERIU ŞUNEL

Derivaţi peptidici pe suport de 1,2,4- triazol cu potenţială activitate biologică

C.Z.: 547.79/57

Dipeptide wastes, formed of p-aminobenzoyl - asparagic and p-aminobenzoyl-glutamic acids, were grafted on the 1,2,4-triazole nucleus in order to get new substances having a potential biological activity.

The products synthetized and presented in this paper have a similar structure to the follic acid, from which it differs because the peteridine rest is replaced by the 1,2,4-triazole heterocycle.

The presence of several bioactive groups in the same molecule permits us to study the chemical structure - biological activity correlation.

In structura mai multor substanţe cu diversă acţiune farmaco-dinamică, sînt prezente, printre alte grupări atomice, heterociclul 1,2,4 - triazolic, restul de tiouree şi restul peptidic.

Derivaţii triazolici au acţiune analeptică[1,2], antituberculoasă, [3], antivirală[4], citostatică[5,6], antiinflamatorie[7], hipotensivă[8].

Restul peptidic din acidul pteroilglutamic(acidul folic), are un rol bine determinat în organism. Multe din cercetările, care aveau ca obiectiv obţinerea unor derivaţi ai acidului folic, prin mici modificări de structură, s-au soldat cu obţinerea unor antagonişti ai acestei vitamine, dintre care aminopterina este utilizată în tratamentul leucemiei acute [21]. Substanţa este, însă, toxică. Este cunoscut că, în general, aminoacizii, hormonii etc, în cazul în care sînt utilizaţi ca suport, îmbunătăţesc indicii terapeutici ai grupărilor active biologic.

Acidul asparagic ca şi cel glutamic, precum şi derivaţii lor acilaţi cu restul benzoil substituit în *para*, participînd la metabolismul organismelor vii, micşorează toxicitatea unor produse medicamentoase, facilitîndu-le totodată accesul la nivelul celular[9 - 12].

In vederea obţinerii unor derivaţi cu toxicitate diminuată şi acţiune terapeutică ridicată, s-au realizat o serie de sinteze prin care s-a înlocuit în molecula acidului folic sistemul heterociclic al pteridinei cu inelul triazolic.

Sintezele realizate au permis, ca pe lîngă asocierea în cadrul unei singure molecule a mai multor grupări cu proprietăţi farmacodinamice bine cunoscute, să se introducă în moleculă atomi de sulf, cunoscut fiind efectul deosebit de favorabil ce se obţine, în general, prin aceasta.

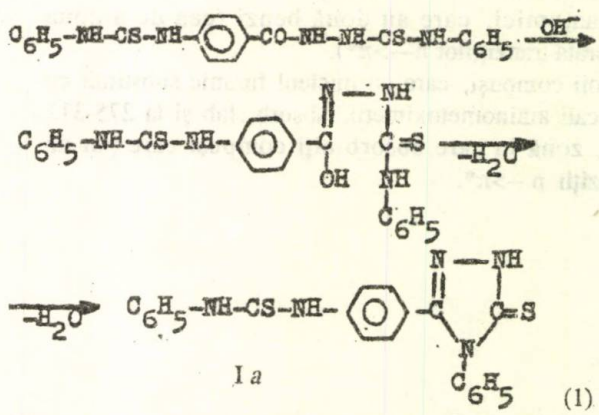
C.H. Budeanu şi colaboratorii [13,14,15] au sintetizat şi studiat o serie de substanţe, derivaţi ai acizilor glutamic şi asparagic, precum şi ai asparaginei, care s-au dovedit a fi activi faţă de diferiţi agenţi patogeni.

Este interesant de studiat influenţa reciprocă a celor trei componente prezente în aceeaşi moleculă, precum şi contribuţia lor la activitatea biologică globală a substanţei.

Rezultate şi discuţii

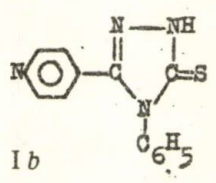
Sinteza noilor combinaţii s-a realizat prin reacţia dintre derivaţii de 1,2,4 - triazoli şi acizii *p*-aminobenzoil asparagic şi *p*-aminobenzoilglutamic.

Derivaţii de triazol(I) au fost obţinuţi prin ciclizarea în mediu bazic a acil- tiosemicarbazidelor [16], preparate prin condensarea izotiocianaţilor cu hidrazida acidului *p*-aminobenzoic[17].

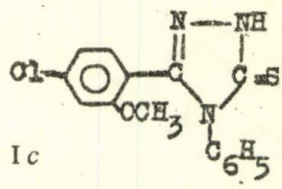


I *a* (1)

Pe aceeaşi cale au fost sintetizaţi şi derivaţii triazolici de tip I b şi I c.



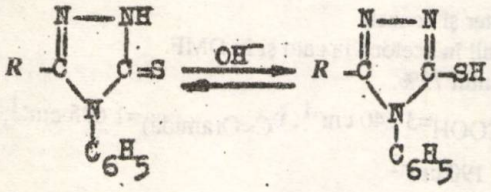
I *b*



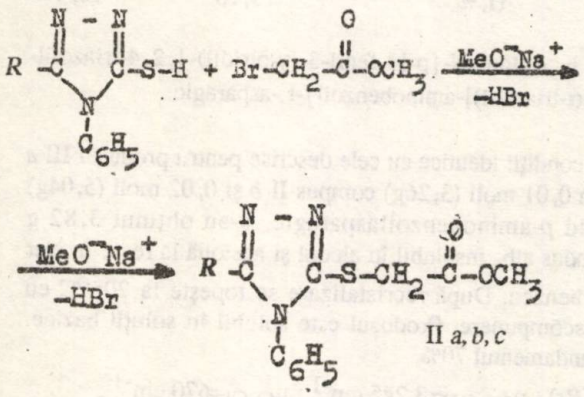
I *c*

Conf.dr.chim. CONSTANTIN CIUGUREANU şi conf.dr. chim. VALERIU SUNEL, Universitatea "Al.I.Cuza" - Iaşi. Facultatea de Chimie

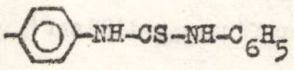
5-mercapto-triazolii prezintă în mediu bazic fenomenul dublei reactivităţi, proprietate ce explică existenţa centrului de reacţie la atomul de sulf din poziţia 5 a heterociclului.



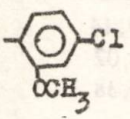
Mercaptotriazolii în forma -SH, reacţionează cu esterul metilic al acidului bromacetic, în mediu bazic, formînd S-derivaţii II *a, b, c.*



II *a, b, c*

II *a.* R = 

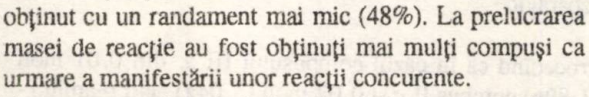
II *b.* R =

II *c.* R = 

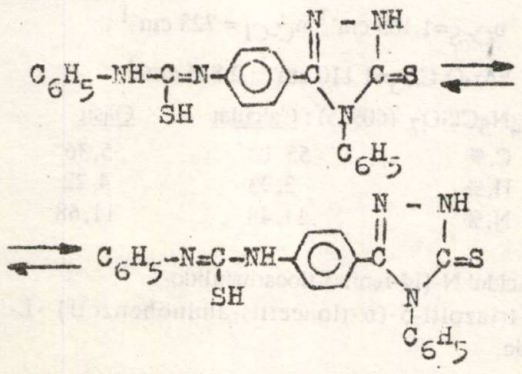
(2)

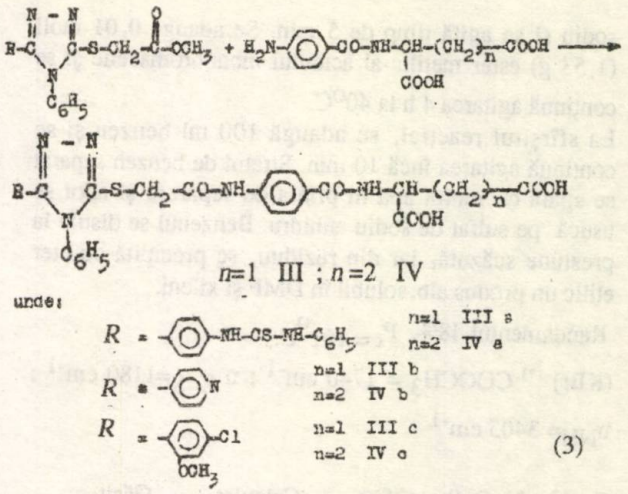
Esterii metilici ai acizilor triazol-5-tioacetici (II a, b, c) au fost obţinuţi cu randamente diferite. Esterul II a a fost obţinut cu un randament mai mic (48%). La prelucrarea masei de reacţie au fost obţinuţi mai mulţi compuşi ca urmare a manifestării unor reacţii concurente.

Este cunoscut faptul că tiocarbanilida reacţionează sub două forme tautomere [18,19].



Tioureele disubstituite asimetric, cum este cazul compusului Ia, pot adopta două structuri, care vor duce la doi izomeri.





n=1 III ; *n*=2 IV

unde:

R = n=1 III a; n=2 IV a

R = n=1 III b; n=2 IV b

R = n=1 III c; n=2 IV c

(3)

Rezultă, aşadar, că în cazul triazolului Ia, în condiţiile reacţiei (2), se pot forma mai mulţi compuşi. Analiza structurii electronice a compusului Ia arată că forma cea mai probabilă este aceea implicată în reacţia (2), fapt confirmat de practică prin aceea că produsul corespunzător acestei forme tautomere, predomină în masa de reacţie.

Compusul II*b* s-a obţinut cu randamentul cel mai bun (83%).

In vederea grefării restului peptidic pe nucleul triazolic, compuşii II au reacţionat cu acizii *p*- aminobenzoil-asparagic şi *p*-aminobenzoilglutamic.

Este cunoscut că reacţia de aminoliză a esterilor depinde atît de reactivitatea aminei cît şi de cea a esterului. Gruparea aminică implicată în sintezele, care se prezintă în lucrare, are bazicitate mai mică , deci o reactivitate mai mică, avînd în vedere rolul ei de agent nucleofil . Reactivitatea scăzută a grupării aminice este însă compensată de reactivitatea mare a esterului tioacetic.

Reacţia de condensare dintre tioacetaţii de metil (III*a, b, c*) şi acizii aminobenzoilasparagic şi aminobenzoilglutamic, a avut loc în alcool metilic, la refluxare, în exces de acizi aminici timp de 4 h. La un mol de ester s-au folosit 2 moli acid [20]. După purificare s-au obţinut produşi cristalini, puri, care se topesc la temperaturi fixe.

Compuşii II *a, b, c*, III, *a, b, c* şi IV *a, b, c* sînt noi, nesemnalaţi în literatura de specialitate. Compoziţia şi structura lor au fost stabilite prin analiză chimică şi spectrofotometrică.

Analiza spectrală în infraroşu a fost efectuată cu un spectrofotometru UNICAM - SP 200, prin tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

Partea experimentală

I. 4-Fenil-5-mercapto-1, 2, 4-triazolii-3-substituiţi.

(I *a, b, c*) au fost sintetizaţi prin ciclizarea acil-tiosemicarbazidelor corespunzătoare, în mediu bazic [16].

II a. 4-Fenil-3-tiocarbanilido-1, 2, 4-triazolil-5-α–tioacetat de metil.

La o suspensie de 0,01moli (4,03 g) triazol Ia în 100 ml metanol anhidru, se adaugă 0,012 moli metoxid de

sodiu şi se agită timp de 5 min. Se adaugă 0,01 moli (1,53 g) ester metilic al acidului monobromacetic şi se continuă agitarea 4 h la 40°C.

La sfîrşitul reacţiei, se adaugă 100 ml benzen şi se continuă agitarea încă 10 min. Stratul de benzen separat se spală cu multă apă în pîlnia de separare şi apoi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Benzenul se distilă la presiune scăzută, iar din reziduu, se precipită cu eter etilic un produs alb, solubil în DMF şi xileni.

Randamentul 48%. $P_t = 191^oC$.

(KBr) : υ $COOCH_3$ = 1740 cm^{-1} ; $\upsilon_{C=S}$=1180 cm^{-1} ; υ_{NH}= 3405 cm^{-1}

$C_{24}H_{21}N_5O_2S_2$ (475) :	Calculat	Găsit
C, %	60,63	60,93
H, %	4,42	4,72
N, %	14,73	15,01

IIb. 4-Fenil-3-γ-piridil-1,2,4-triazolil-5-α–tioacetat de metil.

Din 0,01 moli (2,54g) triazol Ib şi 0,01 moli(1,53g) bromacetat de metil, în condiţiile descrise pentru produsul II a, s-au obţinut 2,7 g compus IIb; alb-gălbui, cristalin, P_t=164°C, solubil în alcool şi DMF, insolubil în apă şi acetonă la rece. Randament 83 %.

(KBr): υ $COOCH_3$ = 1 735 cm^{-1}; υ piridină = 750 cm^{-1}

$C_{16}H_{14}N_4SO_2$ (326):	Calculat	Găsit
C, %	58,89	59,17
H, %	4,29	4,61
N, %	17,17	17,51

IIc. 4-Fenil-3-(*p*-clor, *o*-metoxi-fenil)-1,2,4-triazolil-5-α—tioacetat de metil.

In condiţiile descrise pentru produsul IIa, din 0,01 moli (3,895g) triazol Ic şi 0,01 moli (1,53g) bromacetat de metil, s-au obţinut 3,12 g produs alb, cristalin, P_t = 196°C, solubil în DMF, insolubil în alcool, acetonă. Randamentul 80%.

(KBr): υ C-Cl = 720cm^{-1} ; υ Ar-O-CH_3 = 1 110 cm^{-1} ; υ $COOCH_3$ = 1 735 cm^{-1}

$C_{18}H_{16}N_3Cl_1S_1O_3$ (389,5) :	Calculat	Găsit
C, %	55,45	55,72
H, %	4,10	4,44
N, %	10,78	11,09

III a. Acidul N-{[4-fenil-3-tiocarbanilido-1,2,4-triazolil-5-(α–tioacetil)] - aminobenzoil} - L-asparagic.

La o suspensie de 0,01 moli (4,75g) compus IIa în 50 ml diexan, se adaugă 0,02 moli (5,04g) acid *p*-amino-benzoilasparagic şi se încălzeşte la 80°C timp de 4 h. După răcire, din amestecul de reacţie, se precipită cu apă, un produs care, după purificare prin recristalizări repetate din acetonă şi alcool etilic anhidru, este alb, cristalin, cu P_t=274°C, insolubil în alcool şi acetonă la rece, în eter şi benzen.

Este solubil în acetonă la cald şi în DMF.

Randamentul 75%.

(KBr):υ_{COOH}=3 240 cm^{-1}; $\upsilon_{C=O(amidă)}$=1 695 cm^{-1}; $\upsilon_{C=S}$= 1 190 cm^{-1}

$C_{38}H_{29}N_7S_2O_6$ (695):	Calculat	Găsit
C, %	58,70	59,05
H, %	4,17	4,38
H, %	14,10	14,49

III b. Acidul N-{p-[4-fenil-3-(γ-piridil)-1,2,4-triazolil-5-(α-triacetil)]-aminobenzoil}-L-asparagic.

In condiţii identice cu cele descrise pentru produsul III *a* din 0,01 moli (3,26g) compus II *b* şi 0,02 moli (5,04g) acid *p*-aminobenzoilasparagic, s-au obţinut 3,82 g produs alb, insolubil în alcool şi acetonă la rece, în eter şi benzen. După recristalizare se topeşte la 206°C cu descompunere. Produsul este solubil în soluţii bazice. Randamentul 70%.

(KBr) : υ_{COOH}=3 245 cm^{-1} ; υ_{C-Cl}=670 cm^{-1} ; $\upsilon_{\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH}$=1 690 cm^{-1} ; $\upsilon_{C=S}$=1180 cm^{-1}

$C_{26}H_{22}N_6S_1O_6$ (546) :	Calculat	Găsit
C, %	57,14	57,42
H, %	4,02	4,34
N, %	15,38	15,61

III c. Acidul N-{*p*-[4-fenil-3-(*o*-metoxi-*p*-clorfenil)-1,2,4-triazolil-5-(α-tioacetil)] -aminobenzoil} -L-asparagic.

Procedînd ca în cazul compusului III a, din 0,01 moli (3,89g) compus II *c* şi 0,02 moli (5,04g) acid *p*-amino-benzoilasparagic, s-au obţinut 4g produs, alb cristalin cu P_t=192°C cu descompunere. Se dizolvă în soluţii bazice şi în DMF, dioxan la cald. Randamentul 65%.

(KBr) : υ_{COOH} =3 235 cm^{-1} ; $\upsilon_{\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH}$ =1 965 cm^{-1} ; $\upsilon_{C=S}$=1 185 cm^{-1};υ_{C-Cl} = 725 cm^{-1} ; $\upsilon_{Ar-O-CH_3}$=1 110 cm^{-1}; 2 825 cm^{-1}

$C_{28}H_{24}N_5ClSO_7$ (609,5) :	Calculat	Găsit
C, %	55,12	55,36
H, %	3,93	4,22
N, %	11,48	11,68

IV a. Acidul N-{[4-fenil-3-tiocarbanilido-1,2,4-triazolil-5-(α-tioacetil)-aminobenzoil} -L-glutamic.

In condiţiile descrise pentru compusul III *a*, din 0,01 moli (4,75g) compus II *a* în 50 ml dioxan şi 0,02 moli (5,32g)acid *p*-aminobenzoilglutamic s-au obţinut 4,95 g produs alb, cristalin, insolubil în alcool, acetonă (la temperatură obişnuită), eter. Purificat prin recristalizări repetate din alcool etilic, se topeşte la 214°C. Randamentul 70%.

(KBr) : υ_{COOH}=3 245 cm^{-1}; $\upsilon_{C=S}$=1195 cm^{-1} ;

$\upsilon_{C=O\ (amidă)}$=1 690 cm^{-1}

$C_{35}H_{31}N_7S_2O_6$ (709) :	Calculat	Găsit
C, %	59,23	59,51
H, %	4,37	4,60
N, %	13,82	14,02

IV *b*. Acidul N-{*p*-[4-fenil-3-(γ-piridil)-1, 2, 4-triazolil-5-(α-tioacetil)]-aminobenzoil}-L-glutamic

Din 0,01 moli (3,26g) compus II*b* şi 0,02 moli (5,32g) acid *p*-aminobenzoilglutamic, în condiţii asemănătoare celor descrise pentru compusul III *a*, s-au obţinut 4,03 g compus alb, cristalin, solubil în apă la cald, în alcool şi DMF.

Se descompune la 189°C. Randamentul 72%.

(KBr) :υCOOH=3 240 cm^{-1} ;υC=O(amidă)=1 690 cm^{-1}

υ piridină =755 cm^{-1}

$C_{27}H_{24}N_6S_1O_6$ (560) :	Calculat	Găsit
C, %	57,85	58,14
H, %	4,28	4,53
H, %	15,00	15,31

IV *c*. Acidul N—{*p*-[4-fenil-3-(*o*-metoxi-*p*-clor-fenil)-1,2,4 - triazolil - 5 - (α- tioacetil)] - aminobenzoil} - L - glutamic.

Din 0,01 moli (3,89 g) compus II *c* şi 0,02 moli (5,32 g) acid *p*-aminobenzoilglutamic, în condiţiile descrise pentru compusul III *a*, s-au obţinut 4,65 g produs alb-gălbui, solubil în apă şi alcool la cald, care se descompune la 191° C. Randamentul 75 %.

(KBr) : υCOOH =3 245 cm^{-1}; C=0(amidă) =1 690cm^{-1}

$\upsilon_{Ar\text{-}O\text{-}CH_3}$ = 1 115 cm^{-1}; 2 850 cm^{-1};

$\upsilon_{C\text{-}Cl}$ = 720 cm^{-1}.

$C_{29}H_{26}N_5Cl_1S_1O_7$ (623,5) :	Calculat	Găsit
C, %	55,81	56,17
H, %	4,17	4,39
H, %	11,22	11,51

Bibliografie

1.ZOTTA, V, şi TĂTARU, A., Farmacia, Bucureşti, **XI**, nr.12, 1963, p.773

2 ZOTTA, V. şi TĂTARU, A., Farmacia, Bucureşti, **XXX**, nr.2, 1982, p.65

3.CLARKSON, R. şi LANDSQUIST, J., J.Chem.Soc. **24**, 1967, p.2700

4.BUU-HOI, N, P., BANG, T.V. şi XUONG, N.D., Chemotherapy, **2**, 1961, p.122.

5.ADAMSON, R.H., şi FARBO, S., Cancer Chemother. Rep., **52**, nr.6, 1968, p.617

6. BUSHBY, S. şi CATTERALL, R., Brit.med., J., **1**, 1955.p.78

7. KLASA, J., Arsch, Pharm., **1**, nr.12, 1954, p.287

8. AINSWORTH, C., şi JONES, R., J.Am.Chem.Soc., **77**, 1955, p.621

9. BERGEL, F. şi STOCK, I.A., J.Chem., Soc., **4**, 1957, p.563

10.BERLIN, A.I. şi BRANOVIŢKAIA, V.P., Zhur. Obschchei Kim., **30**, 1969, p.324

11.ARNOLD, H. şi BOURSEAUX, F., Angew. Chem, **70**, 1958, p.539

12.NĂSTASĂ, V., SUNEL, V., BUDEANU, C.H.RUSA, N, M. şi DRAGOMIR, B., Rev. Medico-Chirurgicală, Iaşi, **81**, 1977, p.473

13.BUDEANU, C.H. şi SUNEL, V., An, St.Univ.Iaşi, S.I c, **17**, 1971, p.207

14.BUDEANU, C.H. şi DRUŢĂ, I., An.St.Univ.Iaşi, S.I.c, **12**, 1966, p.57

15.BUDEANU, C.H. şi SUNEL, V., IANCU, I., DĂNEŢ, D, R.., Rev.Medico -Chirurgicală, Iaşi, **77**, 1973, p.817

16.BUDEANU, C.H. şi CIUGUREANU, C., An.st. Univ.Iaşi, S.I. c, **14**, 1968, p.81

17.BUDEANU, E., BUDEANU, C.H. şi CIUGUREANU , C., An.St .Univ. Iaşi, S.I. c, **13**, 1967, p.157

18.WALTER, R. şiGREIFENHAGEN, H.J.pr.,, **75**, 1907, p.188

19.BUDEANU, C.H.şi CIUGUREANU, C., An.St. Univ.Iaşi, S.I. c, **17**, 1971, p.79

20.RUSSO, F. şi GHERALDONI, M., Boll.Chim. Farm., 108, 1969, p.128

21.CIORĂNESCU, E., Medicamente de sinteză, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1964, p.434, 706

Intrat în redacţie : 13 VI 1990

TITUS CONSTANTINESCU
SANDA BUDRUGEAC
ELENA PURICEL

Studiu privind obţinerea maltolului prin hidroliza streptomicinei

C Z: 668 / 615

A study has been carried out which allowed to establish the optimum conditions for warm alkaline hydrolysis of streptomycin to yield Maltol of > 99% purity at an overall efficiency of 40-45%.

The results have shown that Maltol may also be obtained from two products resulted at different stages of the fabrication process of streptomycin as well as from the reutilization of micelle wastes originating in the same process.

După cum s-a arătat într-o lucrare anterioară, maltolul (3-hidroxi-2-metil-4Hpiran-4-ona, I, fig.1) are multiple aplicaţii în numeroase domenii de activitate, ceea ce a justificat în decursul timpului preocupările privind posibilităţile pentru obţinerea acestui compus la scară industrială [1].In acest sens, hidroliza alcalină a streptomicinei (II, R=$NHCH_3$, fig.1) a constituit unul din procedeele care pot fi aplicate pentru realizarea pe cale de semisinteză a acestui compus (I, fig.1) [2].

Identificarea compusului I ca urmare a hidrolizei alcaline a streptomicinei (II, R=$NHCH_3$) a reprezentat iniţial rezultatul activităţii de cercetare privind structura acesteia, confirmînd în acest fel prezenţa restului de streptoză în fragmentul de streptobiozamină, constituent al acestei molecule (fig.1), rezultat regăsit şi în cazul altor antibiotice care conţin acelaşi rest (streptoză) în moleculă(II, R=NH_2 dimetilstreptomicină, III, monozidos-treptomicină sau, streptomicină B, (fig.1) [2-7].

Hidroliza acidă a streptomicinei (II, *R*=$NHCH_3$) nu a dus la maltol (I), ci la alţi compuşi (streptidină, streptobiozamină, N-metil-2-L-glucozamină etc. în funcţie de condiţiile de lucru [4-10]) argumentînd în acest fel, structura antibioticului.

Deoarece, în literatura de specialitate consultată, nu s-au găsit informaţii detaliate privind obţinerea maltolului (I) din compusul II (*R*=$NHCH_3$), iar din experimentări s-a constatat că randamentele procesului de hidroliză alcalină sînt influenţate de condiţiile de lucru, au fost efectuate cercetări sistematice pentru optimizarea acestuia, care au dus la următorii parametri de lucru: concentraţia soluţiei din II(R=$NHCH_3$ sub formă de sare, sulfat) 10%; II(*R*=$NHCH_3$ sulfat),

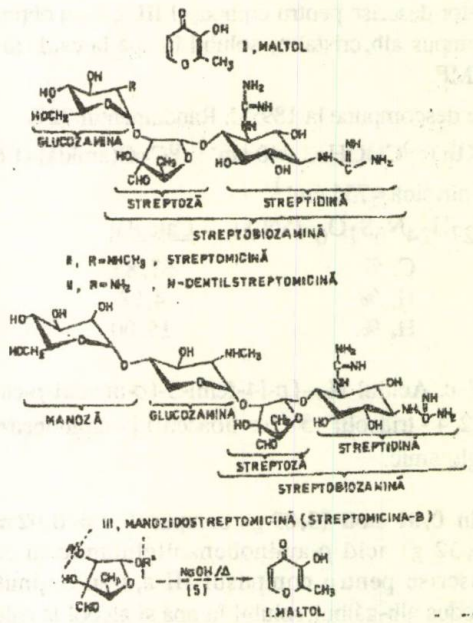


Fig. 1. Structura unor antibiotice (II, III) care conţin în moleculă un rest de "streptoză" din care prin hidroliză alcalină la cald se formează maltol(I).

hidroxid de sodiu solid (g/g)=4, 8-5 astfel încît, în mediul de reacţie hidroxidul de sodiu are o concentraţie de circa 0, 5N; temperatura de hidroliză 90-100^{0}C; durata de încălzire (după care temperatura se impune a se coborî repede pînă la cea a camerei 15 min).

Se realizează în acest fel un randament de circa 50-55 % în maltol (I) brut (puritate > 80%), raportat la cel teoretic.

Acest randament a fost influenţat direct de instabilitatea maltolului(I) în mediu alcalin (în special la cald), compusul degradîndu-se repede (în condiţii de lucru cu circa 45-50%) confirmînd, astfel, o serie de observaţii semnalate în literatura de specialitate [11].

Ţinînd seama de acest rezultat reiese că pentru a obţine 1kg maltol(I) (GM=126, 11(3)) pornind de la streptomicină (II) (R=$NHCH_3$)sub formă de sulfat

Dr.chim. TITUS CONSTANTINESCU şi ing. ELENA PURICEL, Academia Română-Bucureşti. Institutul de Chimie Fizică. Chim. SANDA BUDRUGEAC, Institutul de Medicină Sportivă - Bucureşti

(sesquisulfat, $C_{42}H_{84}N_{14}O_{36}S_3(3,5)$) compus cu masa moleculară mare (GM=1456(3,5)) din care numai un rest foarte mic conduce la I (streptoza, GM=162, 14(3)) vor fi necesare circa 12-14 kg din acest antibiotic.

Condiţiile de lucru menţionate au fost aplicate şi în cazul unor produse şi subproduse rezultate din diferite faze ale procesului de fabricare a streptomicinei (II, R=NCH_3)" soluţie mativă"(obţinută iniţial din procesul de fermentare, "soluţie de eluat I" după purificare prin schimb ionic şi din "deşeuri de miceliu" rezultate din procesul de fermentare, obţinîndu-se maltol(I) în cantităţi dependente de materia primă utilizată.

In această lucrare vor fi prezentate şi discutate rezultatele cercetărilor întreprinse.

Partea experimentală

Reactivi şi materiale

Streptomicina (II, R=$NHCH_3$) sulfat, compus fabricat de Intreprinderea de Antibiotice Iaşi.

Produsele provenite din diferitele faze de fabricare a streptomicinei ("soluţie nativă, soluţie eluată I şi deşeu de micelii")- au fost furnizate de Intreprinderea de Antibiotice Iaşi.

Hidroxidul de sodiu, acidul clorhidric, cloroformul şi cărbunele decolorant au fost de puritate p.a.(Merck) sau tehnică (producţie indigenă).

Modul de lucru

Obţinerea maltolului (I) din streptomicină (II), R = $NHCH_3$) sulfat, substanţă ca atare.

In figura 2 sînt prezentate cele trei faze (*a, b, c*) ale procesului aplicat pentru obţinerea compusului I.

In faza de obţinere a produsului brut (a), hidroliza alcalină s-a studiat în diferite condiţii de lucru (temperatură, concentraţie, reactanţi şi timp de reacţie) rezultatele acestor experimentări fiind prezentate în tabelul 1, 2 şi 3.

In aceeaşi fază de lucru (*a*) pentru extracţia lichid/lichid (L/L) a compusului I s-au aplicat condiţiile menţionate anterior, care conduc la randamentele optime [1].

Pentru purificare produsului brut (faza-*b*) s-a aplicat recristalizarea şi decolorarea cu cărbune în condiţiile de lucru stabilite anterior[1].

De asemenea, în faza de recuperare a compusului I din apele de la recristalizare s-a apelat la o secvenţă de lucru descrisă anterior [1],care a implicat următoarele operaţii; obţinerea compusului I în stare brută prin extracţia L/L în condiţiile de lucru aplicate în prima faza a II-a(*b*); purificarea compusului brut în condiţiile de lucru aplicate în faza a-II-a(b).

Prin aplicarea acestui procedeu pornind de la streptomicină (II, R=$NHCH_3$) sulfat în condiţii de lucru optimizate (tabelul 3) s-a obţinut maltolul (I) în stare brută (randament circa 50-54%, puritate 80%) şi de puritate≥ 99% cu un randament global de circa 40-45% raportat la cel teoretic (respectiv>90% raportat la produsul brut).

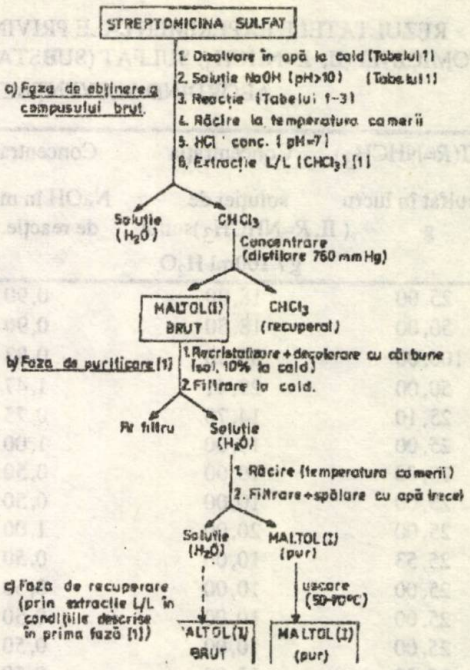


Fig. 2. Secvenţa de lucru cată în experimentări pentru obţinerea maltolului (I) pornind de la streptomicină (II, R=$NHCH_3$) sulfat, substanţă ca atare.

In tabelul 4 sînt prezentate caracteristicile maltolului (I) obţinut pe această cale comparabile cu cele semnalateîn literatura de specialitate pentru compus [2,3,12,13].

Obţinerea maltolului (I)din produsele şi subprodusele rezultate din procesul de fabricare a streptomicinei (II), R=NHCH3) prin procedeul fermentativ.

a. Obţinerea compusului I din „soluţie nativă" şi "soluţie eluat I"

In acest scop s-au adaptat condiţiile de lucru stabilite în cazul streptomicinei (II, R=$NHCH_3$) sulfat, în secvenţa de lucru prezentată în figura 3.

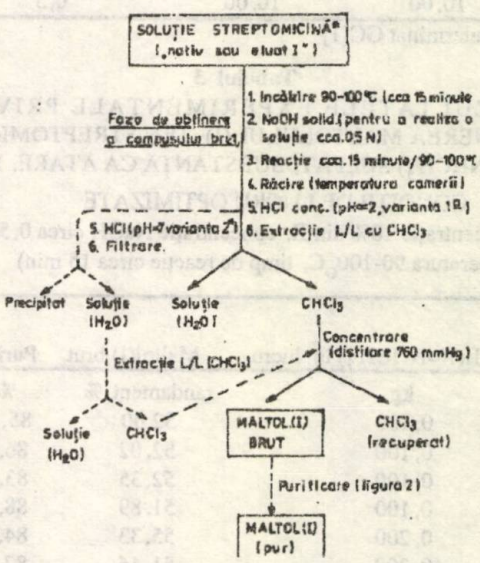


Fig. 3. Secvenţa de lucru aplicată în experimentări pentru obţinerea maltolului (I) pornind de la produsele "soluţie nativă" şi "soluţie eluat I" rezultate intermediar în procesul de fabricare al streptomicinei (II, R=$NHCH_3$);* concentraţia soluţiei a fost de circa 10%.

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENŢA CONDIŢIILOR DE HIDROLIZĂ ALCALINĂ A STREPTOMICINEI (II, R=$NHCH_3$) SULFAT (SUBSTANŢĂ CA ATARE) IN PROCESUL DE OBŢINERE A MALTOLULUI (I) ABORDIND SECVENŢA DE LUCRU MENŢIONATĂ IN FIGURA 2

Nr. crt.	II(R=$NHCH_3$) sulfat în lucru g	Concentraţia soluţiei de (II, R=$NHCH_3$)sulfat g / 100ml H_2O	Concentraţia NaOH în mediul de reacţie, (xN)	Timp de reacţie, min	Temperatura de lucru, ^oC	Maltol(I) rezultat, g	Maltol(I) randament	Puritate*, %
1.	25,00	18,80	0,90	30	90-100	1,38	32,00	85,20
2.	50,00	18,80	0,90	30	90-100	2,38	27,00	83,00
3.	100,00	33,30	0,83	30	90-100	1,64	9,47	90,70
4.	50,00	29,41	1,47	30	90-100	1,07	12,36	92,00
5.	25,10	14,70	0,75	15	90-100	1,02	24,00	87,30
6.	25,00	10,00	1,00	15	90-100	2,49	59,00	61,34
7.	25,00	10,00	0,50	15	90-100	2,16	51,20	88,30
8.	25,00	10,00	0,50	15	90-100	2,38	56,50	88,00
9.	25,00	20,00	1,00	6	90-100	1,02	24,23	97,84
10.	25,53	10,00	0,50	6	90-100	1,50	35,50	98,76
11.	25,00	10,00	0,50	6	90-100	1,53	36,37	97,35
12.	25,00	10,00	0,50	6	90-100	2,18	51,70	86,00
13.	25,00	10,00	0,50	10	90-100	2,17	51,00	84,35
14.	25,00	10,00	0,50	15	90-100	2,31	54,73	85,27

*S-a determinat GC[1]

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENŢA TEMPERATURII, A CONCENTRAŢIEI NaOH ŞI A TIMPULUI DE REACŢIE IN CEEA CE PRIVEŞTE RANDAMENTUL DE FORMARE A MALTOLULUI (I) DIN STREPTOMICINĂ (II, R=$NHCH_3$) SULFAT, SUBSTANŢĂ CA ATARE, PRIN HIDROLIZĂ ALCALINĂ

Nr. crt.	II(R=NHCH3) în lucru, g	Concentraţia soluţiei de II(R=$NHCH_3$) sulfat, g/100mlH_2O	Concentraţia NaOH în mediul de reacţie, normalitate	Timp de reacţie , min	Temperatura de lucru, ^oC	Maltol (I) brut, randament	Puritate* %
1.	10,00	10,00	1,00	240	60	19,50	87,23
2.	10,00	10,00	1,00	240	60	17,50	83,34
3.	10,00	10,00	1,00	120	60	4,20	92,00
4.	10,00	10,00	1,00	120	60	3,84	89,47
5.	10,00	10,00	1,00	15	90-100	51,00	83,27
6.	10,00	10,00	1,00	15	90-100	53,25	85,35
7.	10,00	10,00	0,5	15	90-100	52,35	82,40
8.	10,00	10,00	0,5	15	90-100	54,00	84,00

*S-a determinat GC[1]

Tabelul 3

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND OBŢINEREA MALTOLULUI (I) DIN STREPTOMICINĂ (II, R=$NHCH_3$) SULFAT, SUBSTANŢĂ CA ATARE, IN CONDIŢII DE LUCRU OPTIMIZATE

(concentraţie 10% din II, concentraţie NaOH circa 0,5N, temperatura 90-100$_o$C, timp de reacţie circa 15 min)

Nr. crt.	II(R=$NHCH_3$) în lucru, kg	Maltol(I) brut randament, %	Puritate*, %
1.	0,100	52.00	85,35
2.	0,100	52,02	86,00
3.	0,100	52,35	83,21
4.	0,100	51,89	88,00
5.	0,200	55,33	84,00
6.	0,200	51,16	87,35
7.	0,200	50,71	85,00
8.	0,200	51,18	83,45
9.	16	58,50	82,35

*S-a determinat GC[1]

Tabelul 4

CARACTERISTICILE MALTOLULUI (I) OBŢINUT APLICIND SECVENŢA DE LUCRU MENŢIONATĂ IN FIGURA 2 IN CONDIŢIILE DE REACŢIE PREZENTATE IN TABELUL 3

Caracteristici	Rezultate	Bibliografie
Pt^o, C	161-163	[1, 3, 12, 13]
Puritate, GC; % [1, 3, 12, 13]	>99	[1]
UV, λ max	275nm(H_2O, pH=5) 320nm(H_2O, pH=7)	14
Vizibil complex $FeCl_3$ 1:3-metal: ligand, λ max	415-420nm (H_2O), pH=3-5	[1]
IR, υ max	1610, 1675, 3400cm^{-1} (CH_2Cl_2)	

Tabelul 5

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND OBŢINEREA MALTOLULUI (I) DIN PRODUSELE "SOLUŢIE NATIVĂ, SOLUŢIE ELUAT I" ŞI SUBPRODUSUL "DEŞEU DE MICELII PROVENITE DIN PRODUSUL DE FABRICARE AL STREPTOMICINEI (II, R=$NHCH_3$)

Nr. crt.	Materie primă	Cantitate în lucru	Maltol(I) brut rezultat g	randament	Puritate*, %
1.	Soluţie nativă	1l	7,00	xx	73,45
2.	Soluţie nativă	1l	7,20	xx	72,63
3.	Soluţie eluat I	0,3l	2,70	55,00	82,91
4.	Soluţie eluat I	0,3l	2,60	52,00	83,00
5.	Deşeuri micelii	0,265kg	0,027	xx	73,35
6.	Deşeuri micelii	0,265kg	0,020	xx	72,87

*S-a determinat GC [1]

**Nu s-a calculat

Tabelul 6

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENŢA TEMPERATURII ŞI A MEDIULUI ALCALIN (CONDIŢIILE DIN TABELUL 3) IN CEEA CE PRIVEŞTE STABILITATEA MALTOLULUI (I)

Nr.crt.	Maltol (I) în lucru, g	Maltol (I) recuperat, g	%
1.	5	2,24	44,80
2.	5	2,45	49,00
3.	5	2,36	47,20
4.	5	2,50	50,00

Concentraţia soluţiilor de streptomicină a fost de circa 10%(cum rezultă din procesul tehnologic), aceasta putînd fi apreciată în baza datelor de activitate microbiologică (1 UA=1,28 µg streptomicină sulfat [5].

Experimentările au fost întreprinse pînă la faza de obţinere a compusului în stare brută (de puritate circa 70-83% în funcţie de materia primă folosită în experimentări).

Rezultatele acestor experimentări sînt prezentate în tabelul 5.

b. Obţinerea compusului I din ,, deşeurile de micelii"

In acest scop, s-au adaptat condiţiile de lucru stabilite pentru streptomicină sulfat substanţă ca atare aplicîndu-se secvenţa de lucru prezentată în figura 4.

Experimentările au fost efectuate pînă în faza maltol (I) BRUT rezultînd un compus cu o puritate de circa 70% (tabelul 5).

Metode de analiză

Puritatea maltolului (I) compus în stare brută sau pură a fost determinată gaz cromatografic (GC) şi prin cromatografie pe strat subţire (CSS) în condiţiile de lucru menţionate anterior [1].

Punctul de topire s-a determinat prin tehnica capilarului.

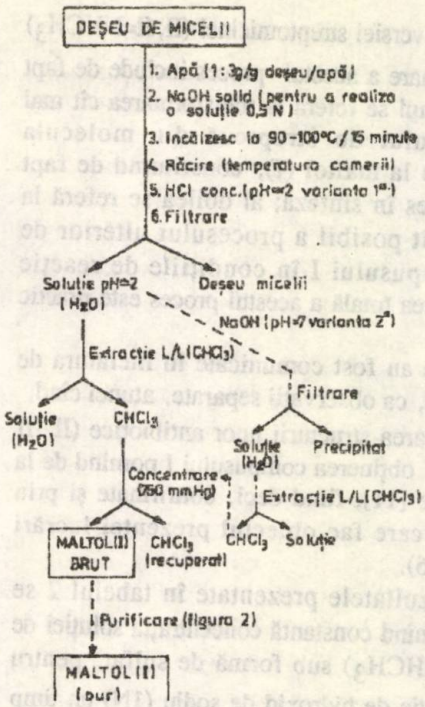


Fig. 4 Secvenţa de lucru aplicată în experimentări pentru obţinerea maltolului (I) pornind de la subprodusul " deşeuri de micelii" rezultat de la fabricarea streptomicinei (II, R=$NHCH_3$)

Analizele în UV, VIZIBIL şi IR au fost efectuate în condiţiile menţionate, certificînd identitatea şi puritatea [1].

Interpretarea rezultatelor experimentale

Pentru obţinerea maltolului din streptomicină (II, R=$CHNH_3$) etapa determinantă, care condiţionează randamentele, este cea de hidroliză alcalină, respectiv, condiţiile în care se efectuează acest proces. Acest fapt a reieşit clar în urma experimentărilor întreprinse variind concentraţia soluţiei de hidroxid de sodiu, temperatura de lucru şi timpul de reacţie (tabelul 1 şi tabelul 2).

Este, de asemenea , important să se aibă în vedere apoi şi concentraţia soluţiei de streptomicină într-un context, care să asigure aceste condiţii în corelare desigur şi cu o operare uşoară (evitînd volumele mari) (tabelul 1).

In acest sens experimentările întreprinse au dus la concluzia că o soluţie apoasă cu o concentraţie de circa 10% (g/V) streptomicină (II, R=$NHCH_3$) sulfat, în prezenţă de hidroxid de sodiu în raport de circa 4,5-5 II sulfat / hidroxid (g/g) astfel încît să se asigure o concentraţie de circa 0,5 N hidroxid de sodiu în mediul de reacţie şi o încălzire la circa 90-100°C timp de circa 15 min conduce la randamentele cele mai mari (50-55%) în maltolul (I) brut (puritate > 80%) raportat teoretic în tabelul 1 şi tabelul 3.

Procesul de hidroliză astfel condus este necesar să se oprească cît se poate de repede după atingerea randamentului maxim, acest lucru realizîndu-se printr-o răcire eficientă a mediului de reacţie, de asemenea cît se poate de repede.

Randamentul conversiei streptomicinei (II, R=$NHCH_3$) la maltol(I) ca urmare a acestui proces include de fapt două procese: primul se referă la transformarea cît mai eficientă a restului de streptoză din molecula antibioticului (II) la maltol (I), constituind de fapt procesul de interes în sinteză; al doilea se referă la diminuarea pe cît posibil a procesului ulterior de degradare a compusului I în condiţiile de reacţie (deoarece eliminarea totală a acestui proces este practic imposibilă).

Ambele aspecte au fost comunicate în literatura de specialitate [5-11], ca observaţii separate, atunci cînd s-a urmărit elucidarea structurii unor antibiotice (II, III fig.1) şi respectiv, obţinerea compusului I pornind de la alte materii prime [11], fiind deci, confirmate şi prin experimentările care fac obiectul prezentei lucrări (tabelele 1, 2, 3 şi 6).

Astfel, din rezultatele prezentate în tabelul 2 se constată că menţinînd constantă concentraţia soluţiei de compus II (R=$NHCH_3$) sub formă de sulfat, pentru aceeaşi concentraţie de hidroxid de sodiu (1N) un timp mai lung de reacţie (120-240min) la 60°C nu duce la randamente, care să depăşească 20% (probabil că reacţia este fie incompletă şi/sau conduce la degradarea compusului I), ceea ce nu se întîmplă la circa 90-100°C pentru un timp de reacţie de circa 6-15 min (tab.1 şi 2).

Deoarece, randamentele procesului la 90 - 100°C timp de circa 15 min pentru aceeaşi concentraţie de compus II nu se modifică semnificativ pentru concentraţiile de 0,5 şi 1N ale NaOH (tabelul 2) se recomandă prima concentraţie, realizîndu-se în acest fel o economie de reactivi (randamentele fiind reproductibile, tabelul 3).Degradarea compusului I în mediul alcalin la cald în aceste condiţii de lucru (90 - 100°C/15 min; NaOH 0,5N) a fost de circa 50% (tabelul 6).

Compusul I obţinut în stare brută a avut o puritate relativ ridicată (>80% tab. 3) astfel încît, prin purificare (fig.2) se pot realiza purităţi ≥ 99% comparabile cu cele citate de literatura de specialitate (tab. 2, 3, 12, 13).Randamentul global poate spori prin recuperarea compusului din apele de la recristalizare (fig.2).

Se realizează astfel un randament de circa 50-55% în cazul obţinerii unui compus I în stare brută (puritate > 80%) şi respectiv, de circa 40-45% pentru compusul I în stare pură (≥99%) deoarece, randamentul de purificare combinat cu cel de recuperare este de circa 90%.

Aplicînd acest principiu de lucru (fig.2) în cazul streptomicinei (II, R=$NHCH_3$) sulfat se poate obţine 1 kg maltol (I) utilizînd circa 12-14 kg antibiotic; acest consum este condiţionat de GM mare a antibioticului ($C_{42}H_{84}N_{14}O_{36}S_3$, GM = 1456 (3, 5)) din care numai un rest foarte mic (streptoza GM = 162, 14 (3)) duce la compusul I ($C_6H_6O_3$, GM = 126, 11 (3)) pe de o parte, iar pe de altă parte, ca rezultat al randamentului practic în care s-a realizat compusul I din considerentele menţionate.

Experimentările întreprinse în direcţia obţinerii maltolului (I) pornind de la două produse rezultate din diferitele faze ale procesului de fabricare a streptomicinei (II, R = $NHCH_3$) respectiv " soluţie nativă" (reprezentînd filtratul iniţial rezultat în urma fermentării) şi "soluţie eluat I" (reprezentînd filtratul purificat prin schimb ionic) a dus la rezultatele prezentate în tabelul 5.

In aceste experimentări s-a adoptat o secvenţă de lucru (fig.3) asemănătoare cu cea aplicată pentru streptomicină sulfat substanţa ca atare (fig.2), modificînde-se *p*H-ul de lucru în cazul extracţiei L/L respectiv, lucrîndu-se la un *p*H≅2 în varianta 1-a de operare (pentru a evita formarea unui precipitat la *p*H=7 provenit probabil ca urmare a unor "substanţe balast" prezente în soluţie.)

Desigur, se poate lucra şi la *p*H=7 (varianta 2-a figura 3) introducîndu-se o operaţie suplimentară de filtrare a precipitatului format, urmînd ca apoi filtratul să fie extras L/L cu $CHCl_3$.

Deoarece," deşeurile de micelii" rezultate ca subprodus din procesul fermentativ prin care se obţine streptomicina (II, R=$NHCH_3$) pot conţine acest antibiotic sub formă înglobată, s-au efectuat experimentări în direcţia unei eventuale valorificări ale acestora pentru obţinerea maltolului (I).

In acest scop,"deşeurile de micelii" s-au prelucrat conform modului de lucru prezentat în figura 4, adaptînd condiţiile stabilite pentru streptomicină (II) cu excepţia *p*H-ului în faza de extracţie L/L, care a fost stabilit la valoarea de circa 2 în varianta 1-a de lucru (din aceleaşi considerente şi în această situaţie se poate apela la o fază suplimentară de filtrare, atunci cînd se lucrează totuşi la *p*H=7 în varianta a 2-a de lucru).
Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 5.

Cercetările întreprinse în direcţia utilizării ca materie primă pentru obţinerea maltolului (fig.1) a unor produse şi subproduse rezultate din procesul de fabricare a streptomicinei (II, R=$NHCH_3$) în baza datelor experimentale (tabelul 5) au dus la următoarele concluzii;

-se poate folosi în locul compusului finit streptomicină (II, R=$NHCH_3$) sulfat cele două produse "soluţie nativă" şi "soluţie eluat" astfel încît, pentru a realiza 1kg maltol (I) de puritate circa 70-80% să fie necesari circa 143 l în primul caz şi circa 115 l în cel de al 2-lea ;

- se pot valorifica "deşeurile de micelii" pentru obţinerea compusului (I) astfel încît, pentru a obţine 1 kg compus I de puritate circa 70% să fie necesare circa 12 t din acest subprodus (cu o umiditate de circa 26%).

Experimentările întreprinse în acelaşi scop, folosind subprodusul "soluţie epuizat" (rezultat tot din procesul de fabricare a streptomicinei în urma spălării schimbătorului de ioni), nu au dus la rezultate, care să justifice o eventuală valorificare şi a acestuia.

Concluzii

Cercetările întreprinse au dus la concluzia că valoarea randamentului de conversie al streptomicinei (II, R=$NHCH_3$) la maltol (I) prin hidroliză alcalină la cald este condiţionat de două procese consecutive: formarea compusului I (din restul de streptoză prezent în molecula compusului II); degradarea ulterioară a compusului I în condiţii de reacţie.

Se pot obţine randamente de circa 50-55% compus I de puritate > 80% efectuînd hidroliza unei soluţii de circa 10% streptomicină (II, R=$NHCH_3$) sulfat, în prezenţă de hidroxid de sodiu în concentraţie de circa 0,5N (în mediul de reacţie) la circa 90-100°C, timp de circa 15 min.

Compusul I cu puritate > 80% poate fi purificat prin recristalizare şi decolorare cu cărbune (la cald), realizîndu-se un randament de circa 90% în această fază a procesului (cu recuperare din apele de recristalizare) şi o puritate finală ≥ 99%, astfel încît randamentul global al procesului să atingă circa 40-45%.

Pentru obţinerea maltolului se poate utiliza în afara streptomicinei ca atare şi cele două produse " soluţie nativă" şi "soluţie eluat" rezultate în fazele de fabricare ale antibioticului (II, R=$NHCH_3$) sub formă de sulfat.

De asemenea, compusul I poate fi obţinut şi prin valorificarea subprodusului „deşeuri de micelii" rezultat din procesul de fabricare al antibioticului II (R=$NHCH_3$).

Rezultatele acestor cercetări dovedesc că procedeul obţinerii maltolului (I) din streptomicină (II, R=NHCH3) poate fi aplicat relativ uşor cu rezultate bune pornind fie de la şarja din acest antibiotic necorespunzătoare sub acest aspect farmaceutic, fie direct de la produsele rezultate din fazele intermediare al fluxului tehnologic, prin care se obţine antibioticul (realizîndu-se astfel o scurtare a sintezei compusului I) sau valorificînd deşeurile de micelii rentabilizîndu-se astfel într-o mai mare măsură producţia sintezei streptomicinei (II, R=$NHCH_3$)

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, T., RUSĂNESCU, G., RĂDULESCU, S., MARINESCU, E., BUDRUGEAC, S., MUTIHAC, L., PURICEL, E. şi STĂNCIOIU, G., Rev.Chim.(Bucureşti), **42**, nr.1-3, 1991, p.44
2. ARCTANDER, S., "Parfumes and Flavour Chemicals (Aroma Chemicals)", Montclair, New York, USA, 1969 I şi II
3. xxx The Merk Index, Tenth Edition , Merk Co, Inc., Rahway, New York, SUA, 1983, p.815, 1262
4. CIORĂNESCU, E., "Medicamente de sinteză", Ed. Tehnică Bucureşti, 1957, p.589
5. CIONGA, G.E. şi AVRAM, M., "Medicamente chimico-terapeutice", Ed. Medicală, Bucureşti, 1978 p.196
6. SCHENICK, R.J. şi SPIELMAN, A.M., J.Amer.Chem. Soc., 67, 1947 p.79
7. HEDING, H., Acta.Chem., Scand., **23**, nr.4, 1969, p.1275
8. FRIED, J. şi TITUS E., J. Amer. Chem.Soc., **70**, 1948, p.3615
9. STAVELI, E.H. şi FRIED, J., J.Amer.Chem.Soc., **71**, 1949, p.135
10. FRIED, J. şi STAVELY, E.N., J.Amer.Chem.Soc., **74**, 1952, p.5461
11. CHAWIA, K.R. şi Mc.GONIGAL, E.W., J.Org.Chem., **39** nr.22, 1974, p.3281
12. VIZY, G., Labo-Pharma Problemes et Techiniques, nr.310 1980, p.483
13. xxx "Veltol" Pfizer Chemicals, Technical Bulletin 04/ March 1974
14. STEFANOVIC, A., HAVEL, J. şi SAMMER, L., Collection Czech. Chem.Commun., 33, 1968, p.4198

Intrat în redacţie: 1VIII 1990

VICTOR PĂRĂUŞANU
ILEANA PONORAN
GEORGIOS GOLFINOPOULOS
PETRUŢA SÂRBU

Sinteza xilenilor pe catalizatori zeolitici

C.Z.547. 534. 2

An ample, experimental study on the activity and selectivity of the metallic cations modified ZSM-5 zeolite catalysts, in the methanol conversion reaction is presented. Their shape selectivity in the C_8 and C_9 aromatic hydrocarbons is rendered evident.

Catalizatorii pe bază de zeolit ZSM-5 au o largă utilizare în sinteza selectivă a hidrocarburilor alchilaromatice cum sînt toluenul, p-xilenul, pseudocumenul (1,2,4-trimetilbenzenul) şi durenul (1,2,4,5-tetrametilbenzenul) [1].

Procedeele industriale de fabricare selectivă a *p*-xilenului se bazează mai ales pe procese catalizate de zeolitul ZSM-5. Pot fi menţionate cinci procedee de bază care se referă la :

a) izomerizarea xilenilor;b) disproporţionarea toluenului ;c) procedeul flexibil de disproporţionare - transalchilare d);aromatizarea parafinelor inferioare e) conversia metanolului la hidrocarburi.

In cazul conversiei metanolului la hidrocarburi, în literatura de brevete se revendică concentraţii de *p*-xilen în fracţiunea aromatică C_8 de peste 90% prin modificarea zeolitului ZSM-5 cu bor şi fosfor [2], sau cu magneziu [3]. Aceste date nu au fost confirmate de studiile anterioare [4], dar prin optimizarea condiţiilor de lucru [5] sau prin modificarea modului de preparare a catalizatorilor, randamentele în *p*-xilen din produsele de reacţie de la conversia metanolului pot fi sensibil ameliorate [6].

Concluziile, care se desprind din analiza datelor de literatură, care abordează domeniul sintezei selective a hidrocarburilor alchilaromatice substituite în poziţia *para* a nucleului, pot fi rezumate astfel:

- din punct de vedere practic cel mai important produs din această clasă este *p*-xilenul;
- procedeul de obţinere a *p*-xilenului, alături de alte hidrocarburi aromatice, prin conversia metanolului, prezintă perspective de dezvoltare, odată cu restrîngerea disponibilului de materii prime pe bază de ţiţei.

Prof. dr. ing. VICTOR PĂRĂUŞANU, Conf. dr. ing. ILEANA PONORAN şi ing. PETRUŢA SÂRBU, Academia de Studii Economice-Bucureşti. Facultatea de Management. Dr. ing. GEORGIOS GOLFINOPOULOS, Institutul Politehnic Bucureşti

Studiile teoretice şi practice, în domeniul sintezei catalizatorilor zeolitici pentru conversia metanolului, sînt deosebit de atractive deoarece ele pot duce la interesante clarificări teoretice privind proprietatea de selectivitate de formă a zeoliţilor şi de asemenea la creşterea randamentului în *p*-xilen.

Partea experimentală

In experienţele efectuate pentru caracterizarea proprietăţilor de activitate şi selectivitate a catalizatorilor zeolitici modificaţi cu cationi metalici, în reacţia de conversie a metanolului, s-a urmărit compoziţia produşilor de reacţie. Aceştia cuprind toată gama de hidrocarburi aromatice metil şi metil-substituite în domeniul C_6-C_{10} , fapt ce permite analiza selectivităţii de formă a zeoliţilor, pentru fracţiunea de hidrocarburi aromatice C_8 şi C_9.

Reacţia de conversie a metanolului la hidrocarburi aromatice s-a studiat într-o instalaţie de laborator prevăzută cu un reactor, care funcţionează pe principiul reactorului dinamic, integral cu strat fix de catalizator. Reactorul, din sticlă termorezistentă, se încarcă cu 10 ml catalizator diluat cu 10 ml material ceramic inert, reacţia avînd loc la o temperatură de $375\pm2^{o}C$ şi presiune atmosferică. La partea superioară se introduce metanol cu o viteză spaţială de $1h^{-1}$, împreună cu reactanţii gazoşi măsuraţi cu ajutorul unui flowmetru.

Produsele de reacţie se răcesc într-un condensator cu apă şi se separă. Produsele lichide sînt formate dintr-un strat superior, organic, care conţine hidrocarburi şi eteri şi un strat inferior, apos, constituit din apa de proces, metanol nereacţionat şi faza necondensată, care conţine hidrogen, oxizi de carbon şi hidrocarburi uşoare. Produşii de reacţie necondensaţi sînt dirijaţi direct la un cromatograf.

Analiza produşilor rezultaţi din prelucrarea datelor experimentale este complexă şi laborioasă, necesitînd evidenţierea individuală a izomerilor C_8 şi C_9 ai hidrocarburilor aromatice. Metodele de analiză descrise

în literatura de specialitate sînt în general incomplete şi nu satisfac în totalitate necesităţile practice [7,9].

Din acest motiv s-a folosit o metodă mai completă, similară cu cea descrisă în lucrarea [10].Metodica utilizată efectuează separat analiza cromatografică a celor trei fluxuri, pe un sistem de două cromatografe. Faza gazoasă se analizează pe un cromatograf, care are trei coloane şi două sisteme de detecţie, conductibilitate termică TC şi ionizare în flacără de hidrogen, FID.

Prima coloană de inox, cu lungimea de 300 mm şi diametrul interior de 4mm umplută cu alumină Alcoa F-11, de granulaţie 60-80 mesh dezactivată cu Silicone Oil DC-200 1%, este înfăşurată cu o rezistenţă electrică, care asigură o încălzire rapidă la 180°C. Coloana a doua din tub de oţel inox cu lungimea de 2 500 mm şi diametrul de 4 mm este umplută cu Silicagel Dawson de granulaţie 60-80 mesh. Coloana a treia din tub de oţel inox cu lungimea de 4 000 mm şi diametrul de 4 mm este umplută cu Chromosorb P de 60-80 mesh, impregnat cu 20% bis-2-metoxi-etiladipat.

Trapa de umidificare a gazului purtător, argon, este umplută cu $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Condiţiile de lucru sînt următoarele: debitul de argon prin coloana *2*: 40 ml/min, iar prin coloana *3*: 16 ml/min; debitul de hidrogen la FID: 30 ml/min; debitul de aer la FID: 300ml/min şi debitul de argon la referinţa TC: 40 ml/min; curentul la detectorul TC: 120 mA; temperatura iniţială a termostatului: 30°C;temperatura finală a termostatului: 70°C; temperatura blocului detector FID: 100°C şi raţia de programare a temperaturii: 8°C/min.

Analiza fazei organice lichide se efectuează pe un al doilea cromatograf prevăzut cu detector FID. Se utilizează o coloană cromatografică din oţel inox cu lungimea de 3 000 mm şi diametrul de 4 mm umplută cu Chromosorb P 60-80 mesh, impregnat cu tris-cianoetoxipropan în proporţie de 20%. Analiza se face cu detectorul FID în următoarele condiţii: cantitatea de probă: 10µl; gaz purtător: azot, debit 40 ml/min; raport hidrogen/aer la FID; 50/500; temperatura coloanei: 100°C, izoterm; temperatura blocului injector; 110°C.

Rezultate şi discuţii

Datele experimentale obţinute în cursul studiului se referă la condiţiile de lucru şi la cantitatea, caracteristicile fizice şi compoziţia chimică a celor trei fracţiuni de produse de reacţie rezultate. Din acest motiv prelucrarea datelor experimentale s-a făcut cu ajutorul calculatorului electronic.

Schema logică de prelucrare a acestor date pe calculator este prezentată în figura 1. Programul a fost scris în limbaj BASIC. Timpul de rulare, inclusiv tipărirea rezultatelor cu imprimanta este de 40 s. Se obţin date de compoziţie pentru 30 de componenţi, exprimate în procente greutate, procente molare şi procente atomi de carbon, date de randament pentru fracţiunile principale, conversia globală a reactanţilor, bilanţ masic general şi bilanţ pe elemente: C, H, O.

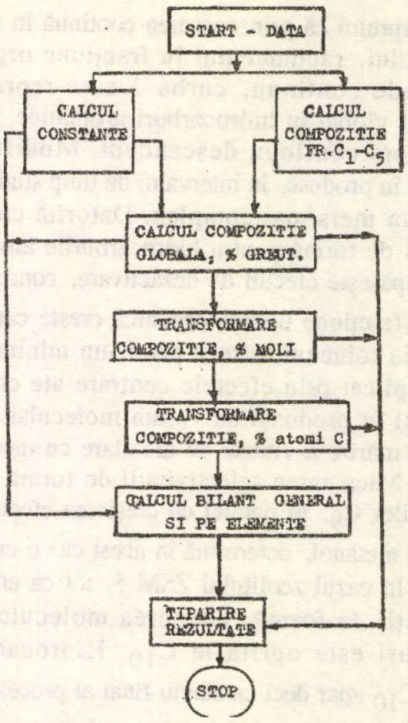


Fig. 1. Schema logică pentru prelucrarea datelor experimentale

Pentru discuţii privind performanţele de activitate şi selectivitate ale catalizatorilor au fost luate în considerare numai experienţele în care bilanţul de masă general şi bilanţurile pe componente s-au închis în limitele 100 ± 5%.

In cadrul lucrării rezultatele sînt prezentate sub formă de diagrame, urmărind fracţiunile şi componenţii, care sînt în măsură să permită evidenţierea selectivităţii catalizatorilor faţă de hidrocarburile alchilaromatice. Aceasta permite discuţia teoretică referitoare la selectivitatea de formă a zeoliţilor, care duc la posibilitatea de a obţine concentraţii ale izomerilor substituiţi în poziţia para, care depăşesc concentraţiile calculate din date termodinamice, de echilibru.

Comportarea în timp a catalizatorului obţinut prin utilizarea zeolitului fabricat cu bromură de tetra-*n*-propilamoniu, conform brevetului firmei Mobil Oil [11], în reacţia de conversie a metanolului, este prezentată în figura 2.

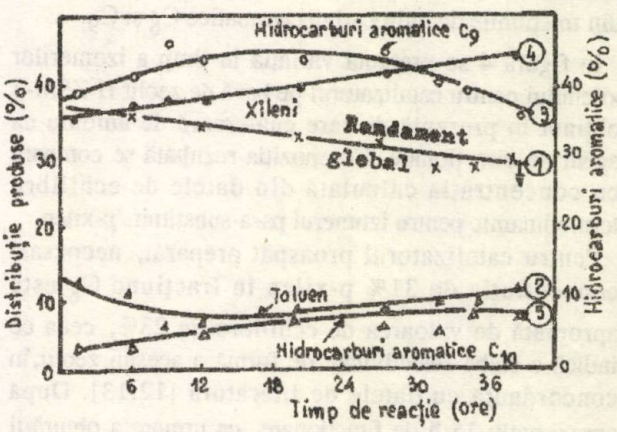


Fig. 2. Activitatea şi selectivitatea zeolitului H -ZSM- 5-TPA, în reacţia de conversie a metanolului

Datorită faptului că prin cocsarea continuă în timp a catalizatorului, randamentul în fracţiune organică lichidă scade continuu, curba *1*, care reprezintă randamentul global în hidrocarburi aromatice, are în timp un mers continuu descendent. Modificarea selectivităţii în produse, în intervalul de timp studiat, de 40 h, are un mers mai complex. Datorită creşterii selectivităţii de formă pentru hidrocarburile aromatice C_8, care depăşeşte efectul de dezactivare, concentraţia xilenilor în fracţiune lichidă organică creşte continuu. Concentraţia toluenului trece printr-un minim, care poate fi explicat prin efectele contrare ale creşterii selectivităţii în produsul cu volum molecular mic şi tendinţa de mărire a vitezei de alchilare cu metanol a toluenului. Micşorarea selectivităţii de formă pentru hidrocarburilor C_9, în paralel cu creşterea efectului de alchilare cu metanol, determină în acest caz o curbă cu un maxim. In cazul zeolitului ZSM-5, tot ca urmare a selectivităţii de formă, creşterea moleculelor de hidrocarburi este oprită la C_{10}. Hidrocarburile aromatice C_{10} apar deci ca stadiu final al proceselor de alchilare cu metanol, concentraţia acestora crescînd în timp cu o slabă tendinţă de aplatizare, explicabilă prin obturarea progresivă, cu cocs, a porilor catalizatorului.

Reprezentarea grafică similară pentru catalizatorul preparat cu zeolit H-ZSM-5, obţinut cu di-*n*-propilamină, este prezentată în figura 3.

Spre deosebire de primul catalizator se remarcă o activitate globală în reacţia de formare a hidrocarburilor aromatice cu 5-10% mai mică şi o viteză de dezactivare mai accentuată. Selectivitatea în xileni este însă cu aproape 20% mai mare: creşte selectivitatea în toluen şi scade selectivitatea în hidrocarburi aromatice C_{10}. Viteza mai mare de dezactivare prin cocsare, care accentuează efectele legate de depunerea cocsului şi anume creşterea selectivităţii în izomeri cu un volum molecular mic şi favorizarea reacţiilor de alchilare cu metanol, determină o curbă cu maxim pentru xileni, curbe continuu crescătoare pentru hidrocarburile aromatice C_9 şi C_{10} şi o curbă continuu descendentă pentru toluen.

Selectivitatea de formă a acestor doi zeoliţi s-a apreciat din curbele de distribuţie a produşilor de reacţie din fracţiunile de hidrocarburi aromatice C_8 şi C_9.

In figura 4 se prezintă variaţia în timp a izomerilor xilenului pentru catalizatorul pe bază de zeolit H-ZSM-5 obţinut în prezenţă de sare cuaternară de amoniu ca agent de direcţionare. Compoziţia rezultată se compară cu concentraţia calculată din datele de echilibru termodinamic pentru izomerul para-substituit, *p*-xilen.

Pentru catalizatorul proaspăt preparat, necocsat, concentraţia de 31% p-xilen în fracţiune C_8 este apropiată de valoarea de echilibru de 23%, ceea ce indică o slabă selectivitate de formă a acestui zeolit, în concordanţă cu datele de literatură [12,13]. După aproximativ 15 h de funcţionare, ca urmare a obturării parţiale a porilor zeolitului prin depuneri de cocs, selectivitatea în p-xilen creşte, ajungînd, după 40 h de funcţionare fără regenerare, la circa 40%.

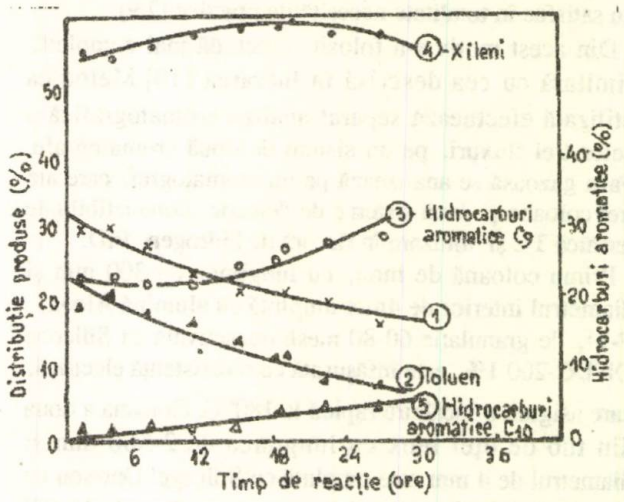


Fig. 3 Activitatea şi selectivitatea zeolitului H-ZSM-5-PA, în reacţia de conversie a metanolului

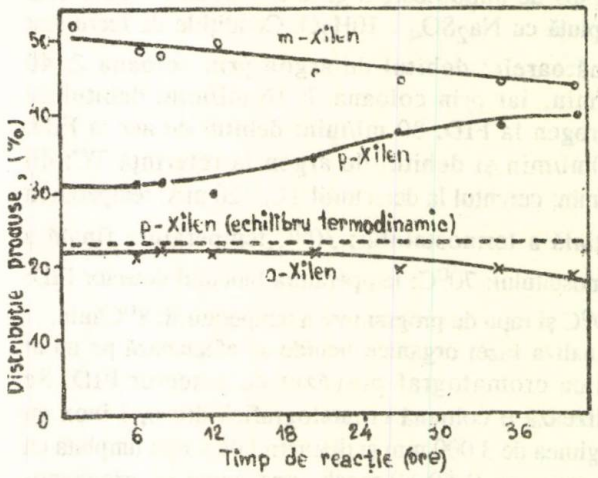


Fig. 4 Distribuţia izomerilor xilenului formaţi în reacţia de conversie a metanolului pe zeolitul H-ZSM-TPA

Creşterea proporţiei *p*-xilenului în amestec se face mai ales în detrimentul *m*-xilenului, concentraţia *o*-xilenului rămînînd practic constantă, la 20%, aproape de concentraţia de echilibru de 26% [14]. Acest rezultat este în favoarea ipotezei conform căreia creşterea selectivităţii în *p*-xilen în reacţiile pe zeoliţi din clasa ZSM-5 se datorează în primul rînd modificării vitezei sale de difuziune, ca urmare a formei moleculei şi numai în al doilea rînd diferenţei volumelor moleculare ale izomerilor, deoarece volumele moleculare ale *m*- şi *o*-xilenului sînt egale.

In figura 5 sînt trasate reprezentările similare obţinute pe catalizatorul preparat cu zeolitul H-ZSM-5-PA, obţinut cu di-*n*-propilamină ca agent de direcţionare.

Alura acestor curbe arată selectivitatea de formă mai bună a acestui catalizator, chiar de la început, evidenţiată prin concentraţia de peste 40% a *p*-xilenului în fracţiunea de hidrocarburi aromatice C_8, concentraţie care după 25 h de reacţie ajunge la aproape 80%.

Diferenţele de selectivitate constatate la catalizatorii pe bază de zeoliţi H-ZSM-5-TPA şi H-ZSM-5-PA arată

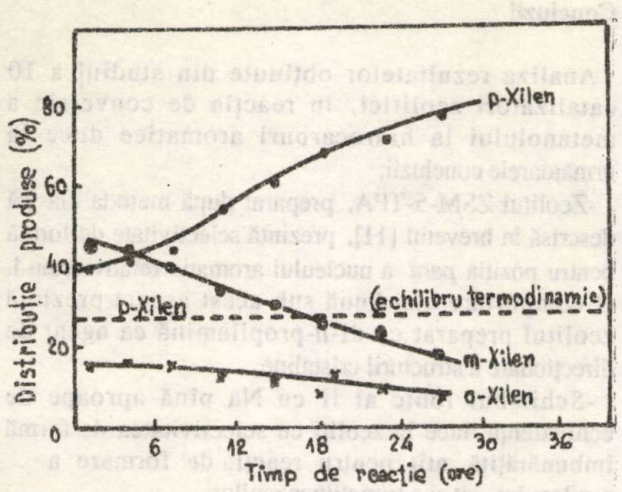


Fig. 5. Distribuţia izomerilor xilenului în produşii de reacţie de la conversia metanolului pe zeolit H-ZSM-5-PA

că, deşi studiile roëntgenografice nu evidenţiază diferenţe de structură, circulaţia moleculelor hidrocarburilor aromatice C_8 şi C_9 este împiedicată în măsură mai mare în porii zeolitului H-ZSM-5-PA. Acesta este de asemenea mai sensibil la cocsare, care, după unii autori este tot o reacţie de selectivitate de formă [15].

Avînd în vedere selectivitatea de formă superioară a zeolitului H-ZSM-5-PA, obţinut în prezenţă de di-*n*-propilamină, această variantă a fost reţinută în continuare pentru studiile de modificare a zeoliţilor.

In figura 6 se prezintă activitatea globală a zeolitului H-ZSM-5-PA, modificat prin schimb ionic cu Na, în reacţia de formare a hidrocarburilor aromatice din metanol.

Numerele *1*, *2* şi *3* din diagramă corespund cu catalizatorii modificaţi cu Na [1]. Din compararea curbelor obţinute cu datele de activitate a formei H a zeolitului reprezentate în figura 3 se constată că

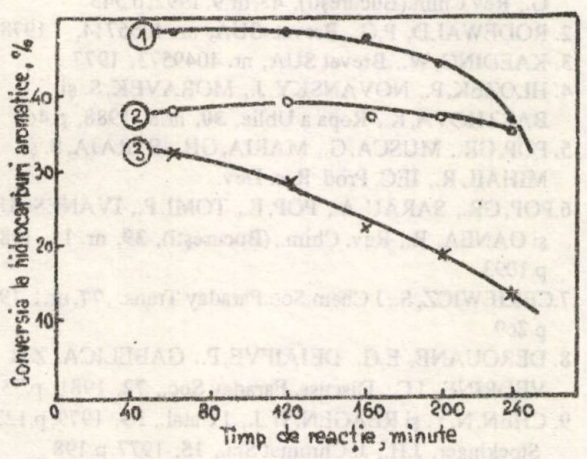


Fig. 6. Activitatea catalitică în procesul de formare a hidrocarburilor aromatice din metanol, pe zeolit ZSM-5-PA modificat:(%Na) *1* - 1,10%; *2*-1,51% ; *3*-2,05%

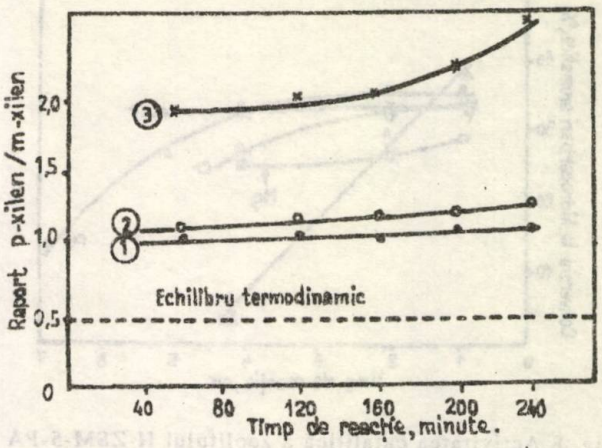


Fig. 7. Selectivitatea de formă a zeolitului ZSM - 5 - PA modificat cu Na, în reacţia de conversie a metanolului la hidrocarburi aromatice C_8(%Na): 1-1,10%; 2-1,51%;3-2,05%

neutralizarea parţială a H cu Na determină creşterea randamentului global în hidrocarburi aromatice cu 20%, respectiv 10%, pentru catalizatorii *1* şi *2*, în concordanţă cu unele informaţii din literatura de brevete [16]. Catalizatorul *3* modificat cu cantitatea maximă de Na, are o activitate iniţială de aromatizare egală cu a zeolitului forma H, dar este mult mai sensibil la cocsare. După circa 240 min de reacţie randamentul în hidrocarburi aromatice scade de la 31% la aproape 10%. Datele experimentale reprezentate grafic în figura 7, care corelează raportul *p*-xilen/*m*-xilen din produşii de reacţie de la conversia metanolului, deci indică selectivitatea de formă a catalizatorului, arată că acest raport este apropiat de unu pentru catalizatorii *1* şi *2* şi aproape doi pentru catalizatorul *3*. Rezultă că modificarea cu Na duce la o evidentă creştere a selectivităţii de formă a zeolitului.

Acest raport, pentru catalizatorul nemodificat, calculat din datele de compoziţie din figura 5, ajunge la valoarea unu numai după 6h de reacţie, după care devine supraunitar. In cazul modificării cu cantitatea maximă de Na, la catalizatorul *3*, raportul este supraunitar chiar pe catalizatorul necocsat, după 3h depăşind valoarea doi.

Studiul efectuat a fost extins şi asupra unor zeoliţi modificaţi cu elemente străine faţă de reţeaua alumino-silicatică, în cursul procesului de cristalizare a fazei amorfe, deci în timpul reacţiei de zeolitizare. S-au obţinut pe această cale zeoliţi modificaţi cu P, Pb, Cr, Zn şi Mg [1]. Activitatea catalitică globală a acestor catalizatori, în reacţia de obţinere a hidrocarburilor aromatice din metanol, rezultă din diagrama prezentată în figura 8. In cazul catalizatorilor necocsaţi, activitatea de aromatizare creşte în ordinea Mg<Cr<P<Pb<Zn.

Fosforul stabilizează catalizatorul în raport cu reacţia de cocsare, în timp ce zeolitul modificat cu Zn este foarte sensibil, activitatea sa scăzînd proporţional cu timpul după o dreaptă cu pantă mare. Această comportare face ca pe un interval de reacţie de 4 h, activitatea catalitică maximă să prezinte catalizatorul

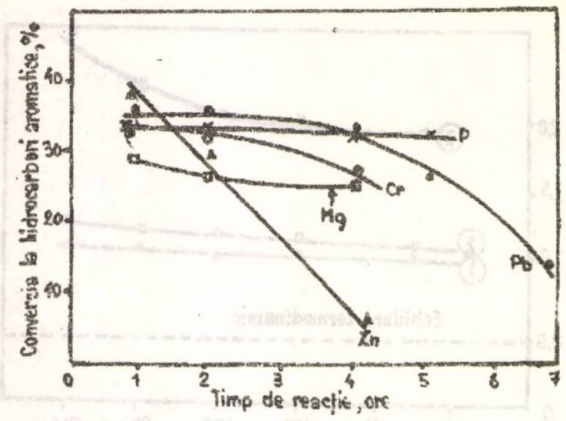


Fig. 8.Activitatea catalitică a zeolitului H-ZSM-5-PA modificat în timpul cristalizării, în reacţia de conversie a metanolului la hidrocarburi aromatice

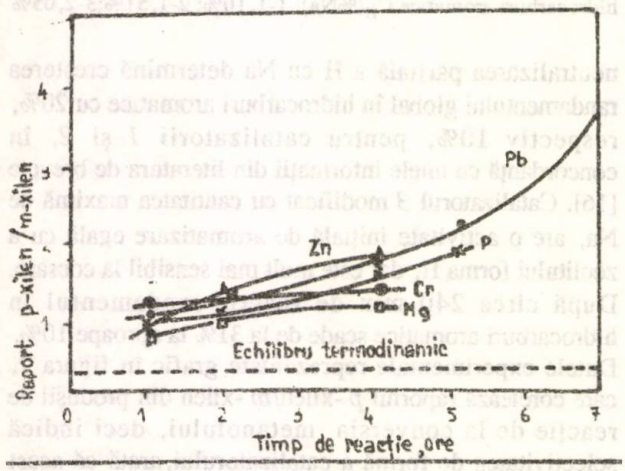


Fig. 9. Selectivitatea la *p*-xilen în reacţia de conversie a metanolului pe zeolit H-ZSM-5-PA modificat în timpul cristalizării

modificat cu Pb. Acest metal este semnalat şi în literatură ca unul dintre cele mai eficiente elemente de modificare a proprietăţilor catalitice ale zeolitului ZSM-5 [17].

Selectivitatea de formă a acestor catalizatori pentru reacţia de formare a *p*-xilenului rezultă din diagramele prezentate în figura 9. Pentru catalizatorii necocsaţi selectivitatea în izomerul substituit în poziţia para, creşte în ordinea: Mg<Zn<P<Pb<Cr. După 2 h de reacţie selectivitatea maximă prezintă catalizatorul modificat cu Zn, dar la acest grad de cocsare, randamentul în hidrocarburi aromatice scade foarte mult. După 4 h de reacţie, catalizatorul modificat cu Pb are aceeaşi selectivitate cu a catalizatorului modificat cu Zn, dar spre deosebire de acesta nu-şi modifică activitatea globală în această perioadă de timp. Zeoliţii modificaţi cu Cr şi Mg, care nu sînt sensibili la reacţia de cocsare, nu-şi modifică selectivitatea în timp, astfel că raportul p-xilen/m-xilen în produsele de reacţie de la conversia metanolului, rămîne la o valoare relativ scăzută, apropiată de unu.

Concluzii

Analiza rezultatelor obţinute din studiul a 10 catalizatori zeolitici, în reacţia de conversie a metanolului la hidrocarburi aromatice duce la următoarele concluzii:

-Zeolitul ZSM-5-TPA, preparat după metoda clasică descrisă în brevetul [11], prezintă selectivitate de formă pentru poziţia *para* a nucleului aromatic relativ redusă. O comportare mai bună sub acest aspect prezintă zeolitul preparat cu di-*n*-propilamină ca agent de direcţionare a structurii cristaline;

-Schimbul ionic al H cu Na pînă aproape de echivalenţă duce la zeoliţi cu selectivitatea de formă îmbunătăţită, atît pentru reacţia de formare a p-xilenului, cît şi a trimetilbenzenilor;

-Efectul maxim de creştere a selectivităţii de formă pentru hidrocarburile aromatice C_8 - C_{10} îl are zeolitul ZSM-5 modificat cu Zn, care determină însă şi o creştere a sensibilităţii la cocsare;

-O îmbinare optimă a celor două fenomene contradictorii şi anume creşterea selectivităţii de formă a zeolitului în paralel cu diminuarea activităţii sale catalitice, ca urmare a depunerii de cocs pe centrii catalitici activi, s-a obţinut pentru zeolitul ZSM-5 modificat cu Pb;

-In toate cazurile cercetate, obturarea parţială a porilor zeolitului prin depuneri de cocs, duce la creşterea selectivităţii de formă pentru izomerii cu volum molecular mic ai hidrocarburilor alchilaromatice C_8-C_9;

-Otrăvirea parţială a zeoliţilor prin depunerile de cocs determină pe lîngă dezactivarea lor şi o creştere a selectivităţii pentru reacţiile de alchilare. Acestea duc la micşorarea randamentelor în toluen şi creşterea conţinutului de hidrocarburi aromatice C_{10} în produşii de reacţie de la conversia metanolului.

Bibliografie

1. PĂRĂUŞANU, V., PONORAN, I. şi GOLFINOPOULOS, G., Rev.Chim.(Bucureşti), **43**, nr.9, 1992, p.545
2. RODEWALD, P.G., Brevet SUA, nr. 4066714, 1978
3. KAEDING, W., Brevet SUA, nr. 4049573, 1977
4. HLOZEK, P., NOVANSKY, J., MORAVEK, S. şi , BARTHOVA, K., Ropa a Uhlie, **30**, nr.8, 1988, p.462
5. POP, GR., MUSCA, G., MARIA, GH., STRAJA, S. şi MIHAIL R., IEC. Prod. Res. Dev.
6. POP, GR., SARĂU, A., POP, E., TOMI, P., IVĂNESCU, D. şi GANEA, R., Rev. Chim., (Bucureşti), **39**, nr. 12, 1988 p.1093
7. CEKIEWICZ, S., J.Chem.Soc.Faraday Trans. , **77**, nr.1, 1981, p.269
8. DEROUANE, E.G., DEJAIFVE, P., GABELICA, Z.şi VEDRINE, J.C., Discuss. Faraday Soc., **72**, 1981, p.331
9. CHEN, N.Y. şi REAGEN, W.J., J.Catal., **59**, 1979, p.123; Stockinger. J.H., J. Chromat Sci., **15**, 1977, p.198
10. POP, GR., MUSCA, G., POP, E., HERGHELEGIU, D., şi TOMI, P., Rev.Chim, (Bucureşti) **34**, nr.4, 1973, p.293

11. ARGAUER, R.J., LANDOLT, G., (Mobil Oil Co), Brevet SUA, nr. 3702886, 1972
12. HARRISMON, I.D., LEACH, H.P. şi WHAN, D.A., Zeolites 7, nr.1, 1987, p.21
13. BERAK, J., Przemysl Chemiczny, **62**, nr.1, 1983, p.8
14. BORADE, R.B., HALGERI, A.B. şi RA, O.P., Proc. 7-th Int. Zeolites Conf. Tokyo, 17-22 august, 1986, p.851
15. ROLLMANN, L.D. şi WALSH D.E., J.Catal., **56**, 1979 p.139
16. CHANG, C.D., (Mobil Oil CO), Brevet SUA, nr. 39522421, 1976
17. POP, GR., MUSCA, G., ŞERBAN, S., POP, EC. şi TOMI P., Proc. 8-th Int.Congr. Catalysis, Berlin (W), 3 1984, p.559

Intrat în redacţie: 28 VIII 1991

recenzii

S. OPREA ŞI E. DUMITRIU: **Tehnologia chimică organică**, vol.I, seria "Tehnologia Chimică ", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1992, 404 pag.

Lucrarea , programată să apară în două volume, tratează în primul volum apărut, în mod unitar, principalele aspecte legate de proprietăţile şi tehnologiile de prelucrare a surselor de carbon natural utilizate în industria chimică.

Primul volum, precedat de o prefaţă, este divizat în două părţi distincte. In partea întîi, care cuprinde patru capitole, se descriu principalele surse de materii prime, cuprinzînd carbon utilizate în industra chimică de sinteză organică.

In primul capitol se tratează despre petrol: rezerve şi exploatare, proprietăţi, caracterizarea, clasificarea şi tehnologia prelucrării petrolului. Cel de al doilea capitol cuprinde date despre gazele naturale şi anume: rezerve şi exploatare, compoziţie şi tehnologia prelucrării primare. Al treilea capitol se referă la cărbuni şi cuprinde subcapitolele: rezerve şi exploatare, structura şi compoziţia chimică, structura petrografică, proprietăţi fizico-chimice, clasificare şi tehnologii de prelucrare. In cel de al patrulea capitol se abordează resursele de origine vegetală şi animală, care de mai mulţi ani constituie preocupări ale specialiştilor. Se insistă asupra uleiurilor şi grasimilor, a valorificării biomasei şi perspectivele, în viitor, ale resurselor de origine vegetală.

Partea a doua, din primul volum se referă la materiile prime pentru industria organică de sinteză şi este alcătuită din două volume.

Capitolul al cincilea, alcanii, cuprinde subcapitolele: sursele de alcani, tehnologii de obţinere, separarea din fracţiunile lichide, sinteza Fischer-Tropsch, ca sursă de alcani şi direcţiile principale de valorificare, a acestora. Ultimul capitol, al şaselea, care se ocupă de alchene prezintă: sinteza directă, sinteza indirectă, separarea şi concentrarea.

La sfîrşitul fiecărui capitol se indică bibliografia, care a stat la alcătuirea volumului.

Lucrarea, pe lîngă unele aspecte teoretice descrie şi tehnologiile mai importante aplicate pentru prelucrarea materiilor prime de bază cît şi analiza critică a diferitelor metode şi procedee aplicate în tehnologia chimică de bază. Totodată, se dau şi date în legătură cu cinetica şi termodinamica proceselor, tipuri de reactoare, coroziune şi alegerea materialelor de construcţie adecvate, condiţii de operare, toxicitate şi protecţia mediului.

Lucrarea, prin materialul prezentat, se adresează deopotrivă specialiştilor din cercetare, proiectare şi exploatare, cît şi studenţilor de la facultăţile de profil.

C . A-. COCIAŞU

HORIA PAVEN
SANDOR POPOVICS

Reologia compozitelor polimerice

VII. Aproximaţia medierilor compozite în materiale binare cu comportare viscoelastică liniară

C.Z. : 532.13 : 678.01

Obtaining relevant mixing rules for different rheological parameters of polymeric composites represents an intricate task even in the case of binary composites if the morphological information lacks or is doubtful. By using the method of rheological operators in the framework of linear viscoelasticity, the rheological equations as well as the corresponding mixing rules, derived in composite averages approach, are discussed in terms of some well established rheological models for solid components (e.g., Hooke, Kelvin - Voigt and Zener, respectively). The persuading existence of quantitative and qualitative rheological effects is pointed out and evidenced for the considered rheological models, significant peculiarities of this approach being illustrated and examined in comparison with the results obtained in Voigt, Reuss and Takayanagi approaches, respectively.

Consideraţii generale

Stabilirea formei concrete a legilor, care exprimă dependenţa proprietăţilor reologice ale homocompozitelor solid/solid în funcţie de proprietăţile reologice ale componenţilor, compoziţie, morfologie şi diferiţi parametri de interacţiune, constituie un obiectiv esenţial pentru asigurarea obţinerii, pe cale raţională, de noi materiale compozite cu proprietăţi superioare controlate [1-3].

Încercările tradiţionale bazate pe luarea în considerare, mai ales în cazul compozitelor cu componenţi polimerici, a unor modele de comportare reologică simplificate, atipice, dar comode din punctul de vedere al evaluărilor cantitative, de exemplu - de tip elastic, respectiv de tip vîscos, conferă în mod firesc rezultatelor obţinute un ridicat grad de labilitate, impunînd prudenţă deosebită în interpretarea lor. De fapt, urmînd această cale, în cel mai fericit caz concluziile stabilite se referă exclusiv la domenii limitate, de regulă nespecificate explicit, ale variabilelor reofizice. Cu alte cuvinte, nu trebuie subestimat impactul negativ al impunerii a priori a tipului caracteristicilor proprietăţilor reologice ale compozitului- de exemplu pur elastice, respectiv pur vîscoase - prin "echivalări" convenţionale, care duc, de regulă, la limitarea mai mult sau mai puţin rigidă a "cadrului" de înţelegere a proprietăţilor potenţiale şi, în cele din urmă, la inadvertenţe semnificative în privinţa aprecierii corecte a disponibilităţii reale a materialului pentru diferite utilizări practice [4], [5].

Caracterul specific viscoelastic al proceselor reologice, în cazul materialelor polimerice determină, în mod necesar, luarea în considerare a unor modele adecvate de comportare reologică, cu atît mai mult cu cît rigoarea impusă de evaluarea consecventă a corelaţiilor proprietăţi-structură-compoziţie a determinat, în ultima perioadă de timp, folosirea modelelor viscoelastice chiar şi în cazul unor materiale cu proprietăţi reologice mai puţin sensibile la modificarea variabilelor reofizice (metale, ceramice, pămînturi, etc.) [6 - 9].

Utilizarea metodei operatorilor reologici a permis stabilirea legilor fundamentale de comportare reologică în cazul homocompozitelor binare solid/solid, obţinerea

Nota a VI-a a apărut în Rev.Chim.(Bucureşti), 35, nr.9, 1984, p.833

Dr.fiz.HORIA PAVEN, ICECHIM-Bucureşti.Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice, prof. SANDOR POPOVICS, Universitatea Drexel-Philadelphia-SUA.

legilor de amestec corespunzătoare şi evidenţierea efectelor reologice de tip cantitativ şi respectiv de tip calitativ [10, 11]. În plus, s-au putut analiza anumite efecte morfo-reologice în compozitele binare cu o fază continuă şi o fază dispersă [12], precum şi legile de comportare şi legile de amestec pentru anumite clase de compozite hibride [13, 14], existînd certitudinea că, prin apelarea la diferite legi de mediere a variabilelor reologice, această metodă prezintă largi posibilităţi de extindere la diferite tipuri de materiale compozite.

Particularitatea esenţială a aproximaţiei medierilor compozite, propusă iniţial pentru materiale compozite cu componenţi caracterizaţi printr-o comportare de tip elastic [15-19], constă în luarea în considerare a unor legi specifice de mediere a tensiunii şi respectiv a deformaţiei, plecînd de la rezultatele obţinute în aproximaţiile fundamentale de tip Voigt şi respectiv Reuss, astfel încît variantele corespunzătoare reflectă în mod firesc cazuri morfologice distincte.

Aproximaţia medierilor compozite se pretează în mod natural la utilizarea şi în cazul comportării viscoelastice liniare prin extinderea adecvată a metodei operatorilor reologici, legile de amestec şi efectele morfo-reologice rezultînd sub forma unor consecinţe directe [20, 21-23].

Legi de comportare şi legi de amestec

După cum se ştie, în cazul unui compozit binar *a/b* ai cărui componenţi *a* şi *b*, sînt specificaţi prin fracţiile de volum v_a, v_b şi se caracterizează printr-o comportare viscoelastică liniară exprimată prin ecuaţii reologice de forma

$$P_a\sigma_a = Q_a\varepsilon_a,\ P_b\sigma_b = Q_b\varepsilon_b \qquad (1)$$

unde P_a, Q_a şi respectiv P_b, Q_b reprezintă operatorii reologici corespunzători, iar σ_a, ε_a şi σ_b, ε_b sînt variabilele reologice, se obţin două legi fundamentale de comportare reologică [10, 11].

Prima lege fundamentală de comportare corespunde aproximaţiei "deformării uniforme" în sens Voigt(v), definită prin relaţiile :

$$\sigma \equiv \sigma_{(v)} = v_a\sigma_a + v_b\sigma_b\ \ \varepsilon \equiv \varepsilon_{(v)} = \varepsilon_a = \varepsilon_b \qquad (2.1.)$$

între variabilele reologice, se exprimă prin ecuaţia reologică :

$$P_{(v)}\,\sigma = Q_{(v)}\,\varepsilon, \qquad (2.2)$$

unde :

$$P_{(v)} = P_aP_b,\ \ Q_{(v)} = v_aP_bQ_a + v_bP_aQ_b, \qquad (2.2')$$

$P_{(v)}$, $Q_{(v)}$ fiind operatorii reologici în aproximaţia Voigt.

În consecinţă, legea de amestec corespunzătoare legii de comportare (2.2), (2.2') este legea aditivităţii directe pentru modul de viscoelasticitate, $\mathcal{M}$,

$$\mathcal{M}_{(v)} = v_a\mathcal{M}_a + v_b\mathcal{M}_b \qquad (2.3)$$

A doua lege fundamentală de comportare corespunde aproximaţiei "tensionării uniforme" în sens Reuss ($\mathcal{R}$), definită prin relaţiile :

$$\sigma \equiv \sigma_{(\mathcal{R})} = \sigma_a = \sigma_b,\ \ \varepsilon \equiv \varepsilon_{(\mathcal{R})} = v_a\varepsilon_a + v_b\varepsilon_b \qquad (3.1)$$

între variabilele reologice, se exprimă prin ecuaţia reologică

$$P_{(\mathcal{R})}\,\sigma = Q_{(\mathcal{R})}\varepsilon\,, \qquad (3.2.)$$

unde :

$$P_{(\mathcal{R})} = v_aP_aQ_b + v_bP_bQ_a,\ \ Q_{(\mathcal{R})} = Q_aQ_b \qquad (3.2')$$

$P_{(\mathcal{R})}$, $Q_{(\mathcal{R})}$ fiind operatorii reologici în aproximaţia Reuss.

În consecinţă, legea de amestec corespunzătoare legii de comportare (3.2), (3.2') este legea adititvităţii directe pentru complianţa de viscoelasticitate, $\mathcal{J}$,

$$\mathcal{J}_{(R)} = v_a\mathcal{J}_a + v_b\mathcal{J}_b \qquad (3.3)$$

Legile fundamentale de comportare reologică (2.2), (2.2') şi respectiv (3.2), (3.2.') şi legile de amestec corespunzătoare (2.3.) şi respectiv (3.3.) sînt valabile, în ultimă instanţă, în cazurile limită ale unor morfologii elementare bine definite, astfel încît, avînd în vedere diversitatea remarcabilă a morfologiilor potenţiale în cazul compozitelor polimerice, este firesc să se considere că, în condiţiile valabilităţii principiului reductibilităţii, procesele reologice efective, care au loc în compozitele reale, reprezintă rezultanta "însumării" ponderate a unor procese reologice fundamentale (elementare) de tip $\mathcal{V}$ şi respectiv $\mathcal{R}$.

Prin urmare, în aproximaţia medierilor compozite se admite că prin "cuplarea" ponderată a proceselor reologice fundamentale este posibilă, cel puţin într-o primă aproximaţie, evaluarea îmbunătăţită a proceselor reologice globale din compozit [20].

Varianta I

Prin definiţie, în prima variantă a aproximaţiei medierilor compozite, se consideră că variabilele reologice $\sigma_{(\mathcal{A})}$, $\varepsilon_{(\mathcal{A})}$ corespunzătoare compozitului satisfac relaţiile

$$\sigma \equiv \sigma_{(\mathcal{A})} = A_{(v)}\sigma_{(v)} + A_{(\mathcal{R})}\sigma_{(\mathcal{R})},\ \ \varepsilon \equiv \varepsilon_{(\mathcal{A})} = \varepsilon_{(v)} = \varepsilon_{(\mathcal{R})} \qquad (4.1)$$

astfel încît, pentru operatorii reologici rezultă

$$P_{(\mathcal{A})} = P_{(v)}P_{(\mathcal{R})},\ Q_{(\mathcal{A})} = AP_{(\mathcal{R})}Q_{(v)} + (1-A)P_{(v)}Q_{(\mathcal{R})}, \qquad (4.2.)$$

unde $0 \le A \equiv A_{(v)} \le 1$ este parametrul de ponderare corespunzător modelului.

Ţinînd seama de relaţiile (2.1.)-(2.2.') şi respectiv (3.1.) - (3.2'), precum şi (4.1.), (4.2.) se obţine în final o ecuaţie reologică de forma

$$P_{(\mathcal{A})}\sigma = Q_{(\mathcal{A})}\varepsilon, \qquad (4.2')$$

unde:

$$P_{(\mathcal{A})} = v_aP_a^2P_bQ_b + v_bP_aP_b^2Q_a \qquad (4.2.'')$$

$$Q_{(\mathcal{A})} = P_aP_bQ_aQ_b + Av_av_b(P_aQ_b - P_bQ_a)^2$$

În consecință, legea de amestec, corespunzătoare legii de comportare reologică în prima variantă a medierilor compozite (4.2.'), (4.2."), se exprimă prin relația :

$$\mathcal{M}_{(\mathcal{A})} = \mathcal{M}_{(\mathcal{R})}\,[1+Av_av_b(\mathcal{M}_a-\mathcal{M}_b)^2/\mathcal{M}_a\mathcal{M}_b] \qquad (4.3)$$

pentru modulul de viscoelasticitate. Desigur, în funcție de reprezentarea considerată - frecvență, temperatură(ω, T) sau timp, temperatură (t, T) rezultă corespunzător:

$$M_{(\mathcal{A})}{}^*(\omega, T)=M_{(\mathcal{R})}{}^*(\omega, T)\{1+Av_av_b[M_a{}^*(\omega, T)-M_b{}^*(\omega, T)]^2/M_a{}^*(\omega, T)M_b{}^*(\omega, T)\} \qquad (4.3')$$

și respectiv

$$M_{(\mathcal{A})}(t, T)=M_{(\mathcal{R})}(t, T)\{1+Av_av_b[M_a(t, T)-M_b(t, T)]^2/M_a(t, T)M_b(t, T)\} \qquad (4.3")$$

Varianta II

Prin definiție, în cea de a doua variantă a aproximației medierilor compozite, se consideră că variabilele reologice $\sigma_{(\mathcal{H})}, \varepsilon_{(\mathcal{H})}$, corespunzătoare compozitului, satisfac relațiile :

$$\sigma \equiv \sigma_{(\mathcal{H})}=\sigma_{(v)}=\sigma_{(\mathcal{R})},\ \varepsilon \equiv \varepsilon_{(\mathcal{H})}=H_{(v)}\varepsilon_{(v)}+H_{(\mathcal{R})}\varepsilon_{(\mathcal{R})}, \qquad (5.1)$$

astfel încît, pentru operatorii reologici rezultă :

$$P_{(\mathcal{H})}=(1-H)P_{(v)}Q_{(\mathcal{R})}+HP_{(\mathcal{R})}Q_{(v)},\ Q_{(\mathcal{H})}=Q_{(v)}Q_{(\mathcal{R})}, \qquad (5.2)$$

unde : $0\le H\equiv H_{(\mathcal{R})}\le 1$ este parametrul de ponderare corespunzător modelului.

Ținînd seama de relațiile (2.1)-(2.2') și respectiv (3.1)-(3.2'), precum și (5.1), (5.2), obținem în final ecuația reologică

$$P_{(\mathcal{H})}\sigma = Q_{(\mathcal{H})}\varepsilon, \qquad (5.2')$$

unde :

$$P_{(\mathcal{H})}=P_aP_bQ_aQ_b + Hv_av_b(P_aQ_b-P_bQ_a)^2 \qquad (5.2")$$

$$Q_{(\mathcal{H})} = v_aP_bQ_a{}^2Q_b + v_bP_aQ_aQ_b{}^2$$

În consecință, legea de amestec corespunzătoare legii de comportare reologică în cea de a doua variantă a medierilor compozite (5.2'), (5.2") se exprimă prin relația :

$$J_{(\mathcal{H})}=J_{(v)}[1+Hv_av_b(1/J_a-1/J_b)^2J_aJ_b] \qquad (5.3)$$

pentru modulul (sau complianța) de viscoelasticitate. Evident, în funcție de reprezentarea considerată - frecvență, temperatură (ω, t) sau timp, temperatură (t, T) se obțin corespunzător

$$J_{(\mathcal{H})}{}^*(\omega, T)=J_{(v)}{}^*(\omega, T)\{1+Hv_av_b[1/J_a{}^*(\omega, T)-1/J_b{}^*(w, T)]^2J_a{}^*(\omega, T)J_b{}^*(\omega, T) \qquad (5.3')$$

și respectiv

$$J_{(\mathcal{H})}(t, T)=J_{(v)}(t, T)\{1+Hv_av_b[1/J_a(t, T)-1/J_b(t, T)]^2J_a(t,)J_b(t, T)\} \qquad (5.3")$$

Analizînd forma celor două legi de comportare (aproximația $\mathcal{A}$ și respectiv $\mathcal{H}$), respectiv a legilor de amestec corespunzătoare, se remarcă simetria în raport cu cei doi componenți.

Astfel:

$$P_{(\mathcal{A})}(a, b) \equiv P_{(\mathcal{A})}(b, a),\ Q_{(\mathcal{A})}(a, b) \equiv Q_{(\mathcal{A})}(b, a)$$
$$P_{(\mathcal{H})}(a, b) \equiv P_{(\mathcal{H})}(b, a),\ Q_{(\mathcal{H})}(a, b) \equiv Q_{(\mathcal{H})}(b, a) \qquad (6)$$

Cu alte cuvinte, legile de comportare precum și legile de amestec obținute în aproximația medierilor compozite corespund unor morfologii invariante la schimbarea rolului componenților.

În plus, este util de menționat faptul că, în virtutea relațiilor (4.2") și (5.2") , între operatorii reologici obținuți în cele două variante există relația:

$$Q_{(\mathcal{A})} = P_{(\mathcal{H})} \qquad (7)$$

Pe de altă parte, se constată că pentru valori limită ale parametrilor caracteristici A, H se regăsesc legile fundamentale de comportare și respectiv de amestec. Astfel, în cazul primei variante a medierilor compozite, $\mathcal{A}$, pentru A=0 rezultă relațiile caracteristice aproximației $\mathcal{R}$, în timp ce pentru A=1 se obțin relațiile corespunzătoare aproximației v. Dimpotrivă, în cazul celei de a doua variante a medierilor compozite, $\mathcal{H}$, pentru H=0 rezultă relațiile caracteristice aproximației v, dar pentru H=1 se regăsesc relațiile valabile în aproximația $\mathcal{R}$. Evident, variația parametrilor morfologici A, H determină modificări sensibile din punctul de vedere al proprietăților reologice.

Comparînd forma legilor de comportare obținute în cele două variante ale aproximației medierii compozite (4.2'), (4.2") - în aproximația $\mathcal{A}$ și respectiv (5.2'), (5.2") - în aproximația $\mathcal{H}$, cu legile de comportare fundamentale(2.2), (2.2')- în aproximația v, și respectiv (3.2), (3.2') - în aproximația $\mathcal{R}$ se remarcă, de la bun început, forma sensibil mai complicată a ecuațiilor reologice în cazul aproximației medierilor compozite. De fapt , avînd în vedere rolul determinant al legilor specifice de mediere a variabilelor reologice - (4.1) și respectiv (5.1), este de așteptat ca o aproximare îmbunătățită a morfologiei reale să conducă la "complicarea" corespunzătoare a formei legilor de comportare pentru compozit.

Observațiile precedente își mențin valabilitatea și în cazul legilor de amestec corespunzătoare diferitelor mărimi reologice. Într-adevăr, relațiile generale (4.3), (5.3) conțin în esență, informația reologică existentă în legile de comportare reologică pe baza cărora au fost stabilite, cu mențiunea că evaluările pot fi efectuate, strict vorbind, pentru comportări reologice calitativ similare. De asemenea, trebuie menționat că utilizarea propriu-zisă a legilor de amestec (4.3'), (5.3') implică explicitarea componentelor $M', M"(M^* = M'+ i\,M")$ și respectiv $J', J"$ ($J^* = J'+ i\,J"$), în timp ce legile de amestec (4.3"), (5.3") se referă nemijlocit la mărimi corespunzătoare regimurilor de solicitare cvasistatică de fluaj și respectiv relaxare.

Efecte morfo-reologice

Modul concret de manifestare a efectelor morfo-reologice, în cazul compozitelor binare cu componenți cu comportare viscoelastică liniară, se poate ilustra satisfăcător considerînd, pentru fiecare component în

parte, spectrul de comportări definit prin ecuaţiile reologice specifice. Prin urmare, se consideră:
- modelul Hooke (H)

$$\sigma = q_0 \varepsilon \qquad (8.1)$$

- modelul Kelvin-Voigt(KV)

$$\sigma = q_0 \varepsilon + q_1 D\varepsilon \qquad (8.2)$$

- modelul Zener (Z)

$$p_0\sigma + p_1 D\sigma = q_0\varepsilon + q_1 D\varepsilon \qquad (8.3)$$

Desigur, parametrii reologici utilizaţi pentru descrierea comportării reologice a componenţilor vor fi afectaţi corespunzător de indicii *a* sau *b*, obţinîndu-se pentru:
- modelul Hooke (H)

$$\sigma = q_{a,0}\,\varepsilon \text{ sau } \sigma = q_{b,0}\,\varepsilon \qquad (8.1')$$

- modelul Kelvin-Voigt (KV)

$$\sigma = q_{a,0}\varepsilon + q_{a,1} D\varepsilon \text{ sau } \sigma = q_{b,0}\varepsilon + q_{b,1} D\varepsilon \qquad (8.2')$$

- modelul Zener (Z)

$$p_{a,0}\sigma + p_{a,1} D\sigma = q_{a,0}\varepsilon + q_{a,1} D\varepsilon$$

sau

$$p_{b,0}\sigma + p_{b,1} D\sigma = q_{b,0}\varepsilon + q_{b,1} D\varepsilon \qquad (8.3')$$

Ţinînd seama de forma legilor de comportare şi a operatorilor reologici, care intervin în cele două variante I(4.2"), II(5.2"), rezultă un număr de şase cazuri distincte - H/H, H/KV, H/Z, KV/KV, KV/Z şi Z/Z. În consecinţă, se obţin ecuaţiile reologice pentru :
- compozitul H/H

$$\text{I: } p_0^{I}\sigma = q_0^{I}\varepsilon, \qquad (9.1)$$

unde:

$p_0^{I} = v_a q_{b,0} + v_b q_{a,0}$;

$q_0^{I} = q_{a,0} q_{b,0} + A v_a v_b (q_{b,0} - q_{a,0})^2$

$$\text{II: } p_0^{II}\sigma = q_0^{II}\varepsilon, \qquad (9.2)$$

unde:

$p_0^{II} = q_0^{I}$, $A \to H$; $q_0^{II} = v_a q^2_{a,0} q_{b,0} + v_b q_{a,0} q^2_{b,0}$

- compozitul H/KV

$$\text{I: } p_0^{I}\sigma + p_1^{I} D\sigma = q_0^{I}\varepsilon + q_1^{I} D\varepsilon + q_2^{I} D^2\varepsilon, \qquad (10.1)$$

unde:

$p_0^{I} = v_a q_{b,0} + v_b q_{a,0}$, $p_1^{I} = v_a q_{b,1}$;

$q_0^{I} = q_{a,0} q_{b,0} + A v_a v_b (q_{b,0} - q_{a,0})^2$,

$q_1^{I} = q_{a,0} q_{b,1} + 2A v_a v_b (q_{b,0} - q_{a,0}) q_{b,1}$,

$q_2^{I} = A v_a v_b q^2_{b,1}$

$$\text{II: } p_0^{II}\sigma + p_1^{II} D\sigma + p_2^{II} D^2\sigma = q_0^{II}\varepsilon + q_1^{II} D\varepsilon + q_2^{II} D^2\varepsilon, \qquad (10.2)$$

unde :

$p_0^{II} = q_0^{I}$, $p_1^{II} = q_1^{I}$, $p_2^{II} = q_2^{I}$, $A \to H$;

$q_0^{II} = v_a q^2_{a,0} q_{b,0} + v_b q_{a,0} q^2_{b,0}$,

$q_1^{II} = v_a q^2_{a,0} q_{b,1} + 2 v_b q_{a,0} q_{b,0} q_{b,1}$,

$q_2^{II} = v_b q_{a,0} q^2_{b,1}$

- compozitul H/Z

$$p_0^{I}\sigma + p_1^{I} D\sigma + p_2^{I} D^2\sigma = q_0^{I}\varepsilon + q_1^{I} D\varepsilon + q_2^{I} D^2\varepsilon, \qquad (11.1)$$

unde :

$p_0^{I} = v_a p_{b,0} q_{b,0} + v_b p^2_{b,0} q^2_{a,0}$,

$p_1^{I} = v_a (p_{b,0} q_{b,1} + p_{b,1} q_{b,0}) + 2 v_b p_{b,0} p_{b,1} q_{a,0}$,

$p_2^{I} = v_a p_{b,1} q_{b,1} + v_b p^2_{b,1} q_{a,0}$;

$q_0^{I} = p_{b,0} q_{a,0} q_{b,0} + A v_a v_b (p_{b,0} q_{a,0} - q_{b,0})^2$

$q_1^{I} = (p_{b,0} q_{b,1} + p_{b,1} q_{b,0}) q_{a,0} + 2A v_a v_b (p_{b,0} q_{a,0} - q_{b,0})(p_{b,1} q_{a,0} - q_{b,1})$,

$q_2^{I} = p_{b,1} q_{a,0} q_{b,1} + A v_a v_b (p_{b,1} q_{a,0} - q_{b,1})^2$

II:

$$p_0^{II}\sigma + p_1^{II} D\sigma + p_2^{II} D^2\sigma = q_0^{II}\varepsilon + q_1^{II} D\varepsilon + q_2^{II} D^2\varepsilon, \qquad (11.2)$$

unde:

$p_0^{II} = q_0^{I}$, $p_1^{II} = q_1^{I}$, $p_2^{II} = q_2^{I}$, $A \to H$;

$q_0^{II} = v_a p_{b,0} q^2_{a,0} q_{b,0} + v_b q_{a,0} q^2_{b,0}$,

$q_1^{II} = v_a (p_{b,0} q_{b,1} + p_{b,1} q_{b,0}) q^2_{a,0} + 2 v_b q_{a,0} q_{b,0} q_{b,1}$,

$q_2^{II} = v_a p_{b,1} q^2_{a,0} q_{b,1} + v_b q_{a,0} q^2_{b,1}$

- compozitul KV/KV

$$\text{I: } p_0^{I}\sigma + p_1^{I} D\sigma = q_0^{I}\varepsilon + q_1^{I} D\varepsilon + q_2^{I} D^2\varepsilon, \qquad (12.1)$$

unde :

$p_0^{I} = v_a q_{b,0} + v_b q_{a,0}$, $p_1^{I} = v_a q_{b,1} + v_b q_{a,1}$;

$q_0^{I} = q_{a,0} q_{b,0} + A v_a v_b (q_{b,0} - q_{a,0})^2$,

$q_1^{I} = q_{a,0} q_{b,1} + q_{b,0} q_{a,1} + 2A v_a v_b (q_{b,} - q_{a,0})(q_{b,1} - q_{a,1})$,

$q_2^{I} = q_{a,1} q_{b,1} + A v_a v_b (q_{b,1} - q_{a,1})^2$

II:

$$p_0^{II}\sigma + p_1^{II} D\sigma + p_2^{II} D^{\sigma} q_0^{II}\varepsilon + q_1^{II} D\varepsilon + q_2^{II} D^2\varepsilon + q_3^{II} D^3 \qquad (12.2)$$

unde:

$p_0^{II} = q_0^{I}$, $p_1^{II} = q_1^{I}$, $p_2^{II} = q_2^{I}$, $A \to H$;

$q_0^{II} = v_a q^2_{a,0} q_{b,0} + v_b q_{a,0} q^2_{b,0}$,

$q_1^{II} = v_a q_{a,0} (q_{a,0} q_{b,1} + 2 q_{b,0} q_{b,1}) + + v_b q_{b,0} (2 q_{a,0} q_{b,1} + q_{b,0} q_{a,1})$,

$q_2^{II} = v_a (2 q_{a,0} q_{b,1} + q_{b,0} q_{a,1}) q_{a,1} + v_b (q_{a,0} q_{b,1} + + 2 q_{b,0} q_{a,1}) q_{b,1}$,

$q_3^{II} = v_a q^2_{a,1} q_{b,1} + v_b q_{a,1} q^2_{b,1}$

- compozitul KV/Z

I: $p_0^I\sigma+p_1^I D\sigma+p_2^I D^2\sigma+p_3^I D^3\sigma=$

$=q_0^I\varepsilon+q_1 D\varepsilon+q_2^I D^2\varepsilon+q_3^I D^3 e+q_4^I D^4\varepsilon,$ (13.1)

unde :

$p_0^I=v_a p_{b,0} q_{b,0}+v_b p^2_{b,0} q_{a,0}$,

$p_1^I=v_a(p_{b,0} q_{b,1}+p_{b,1} q_{b,0})+v_b p_{b,0}(p_{b,0} q_{a,1}+$

$+2p_{b,1} q_{a,0})$,

$p_2^I=v_a p_{b,1} q_{b,1}+v_b p_{b,1}(2p_{b,0} q_{a,1}+p_{b,1} q_{a,0})$,

$p_3^I=v_b p^2_{b,1} q_{a,1}$;

$q_0^I=p_{b,0} q_{a,0} q_{b,0}+Av_a v_b(p_{b,0} q_{a,0}-q_{b,0})^2$,

$q_1^I=p_{b,0}(q_{a,0} q_{b,1}+q_{b,0} q_{a,1})+p_{b,1} q_{a,0} q_{b,0}$

$+2Av_a v_b(p_{b,0} q_{a,0}-q_{b,0})(p_{b,0} q_{a,1}+p_{b,1} q_{a,0}-q_{b,1})$,

$q_2^I=p_{b,0} q_{a,1} q_{b,1}+p_{b,1}(q_{a,0} q_{b,1}+q_{b,0} q_{a,1})+$

$+Av_a v_b[2(p_{b,0} q_{a,0}-q_{b,0})p_{b,1} q_{a,1}+(q_{b,1}-p_{b,0} q_{a,1}-$

$-p_{b,1} q_{a,0})^2]$, $q_3^I=p_{b,1} q_{a,1} q_{b,1}+2Av_a v_b \times$

$\times(p_{b,0} q_{a,1}+p_{b,1} q_{a,0}-q_{b,1})p_{b,1} q_{a,1}$,

$q_3^I=Av_a v_b p^2_{b,1} q^2_{a,1}$

II : $p_0^{II}\sigma+p_1^{II} D\sigma+p_2^{II} D^2\sigma+p_3^{II} D^3\sigma+p_4^{II} D_4\sigma=$

$q_0^{II}\varepsilon+q_1^{II} D\varepsilon+q_2^{II} D^2\varepsilon+q_3^{II} D^3\varepsilon+q_4^{II} D^4\varepsilon,$ (13.2)

unde :

$p_0^{II}=q_0^I, p_1^{II}=q_1^I, p_2^{II}=q_2^I, p_3^{II}=q_3^I, p_4^{II}=q_4^I, A\to H$

$q_0^{II}=v_a p_{b,0} q^2_{a,0} q_{b,0}+v_b q_{a,0} q^2_{b,0}$,

$q_1^{II}=v_a q_{a,0}[2p_{b,0} q_{a,0} q_{a,1}+$

$+q_{a,0}(p_{b,0} q_{b,1}+p_{b,1} q_{b,0})]+v_b q_{b,0}(2q_{a,0} q_{b,1}+$

$+q_{b,0} q_{a,1})$,

$q_2^{II}=v_a\{q_{a,1}[p_{b,0} q_{b,0} q_{a,1}+2q_{a,0}\times$

$\times(p_{b,0} q_{b,1}+p_{b,1} q_{b,0})+p_{b,1} q^2_{a,0} q_{b,1}\}+$

$+v_b q_{b,1}(q_{a,0} q_{b,1}+2q_{b,0} q_{a,1})$,

$q_3^{II}=v_a q_{a,1}[(p_{b,0} q_{b,1}+p_{b,1} q_{b,0}) q_{a,1}+$

$+2p_{b,1} q_{a,0} q_{b,1}]+v_b q_{a,1} q^2_{b,1}$,

$q_4^{II}=v_a p_{b,1} q^2_{a,1} q_{b,1}$

- compozitul Z/Z

I :

$p_0^I\sigma+p_1^I D\sigma+p_2^I D^2\sigma+p_3^I D^3\sigma+p_4^I D^4\sigma=q_0^I\varepsilon+q_1^I D\varepsilon+$

$q_2^I D^2\varepsilon+q_3^I D^3\varepsilon+q_4^I D^4\varepsilon,$ (14.1)

unde :

$p_0^I=v_a p^2_{a,0} p_{b,0} q_{b,0}+v_b p_{a,0} p^2_{b,0} q_{a,0}$,

$p_1^I=v_a p_{a,0}\{p_{a,0}(p_{b,0} q_{b,1}+p_{b,1} q_{b,0})+2p_{b,0} p_{a,1} q_{b,0}\}$

$+v_b p_{b,0}[p_{b,0}(p_{a,0} q_{a,1}+p_{a,1} q_{a,0})+2p_{a,0} p_{b,1} q_{a,0}]$,

$p_2^I=v_a\{p_{a,0}[p_{a,0} p_{b,1} q_{b,1}+2p_{a,1}(p_{b,0} q_{b,1}+$

$+p_{b,1} q_{b,0})]+p_{b,0} p^2_{a,1} q_{b,0}\}+v_b\{p_{b,0}[p_{b,0} p_{a,1} q_{a,1}+$

$+2p_{b,1}(p_{a,0} q_{a,1}+p_{a,1} q_{a,0})]+p_{a,0} p^2_{b,1} q_{a,0}\}$,

$p_3^I=v_a p_{a,1}[2p_{a,0} p_{b,1} q_{b,1}+(p_{b,0} q_{b,1}+p_{b,1} q_{b,0}) p_{a,1}]$

$+v_b p_{b,1}[2p_{b,0} p_{a,1} q_{a,1}+(p_{a,0} q_{a,1}+p_{a,1} q_{a,0}) p_{b,1}]$,

$p_4^I=v_a p^2_{a,1} p_{b,1} q_{b,1}+v_b p_{a,1} p^2_{b,1} q_{a,1}$;

$q_0^I=p_{a,0} p_{b,0} q_{a,0} q_{b,0}+Av_a v_b(p_{a,0} q_{b,0}-$

$p_{b,0} q_{a,0})^2$,

$q_1^I=p_{a,0} p_{b,0}(q_{a,0} q_{b,1}+q_{b,0} q_{a,1})+(p_{a,0} p_{b,1}+p_{b,0} p_{a,1})$

$q_{a,0} q_{b,1}+2Av_a v_b(p_{a,0} q_{b,0}-p_{b,0} q_{a,0})(p_{a,0} q_{b,1}+$

$+p_{a,1} q_{b,0}-p_{a,0} q_{a,1}-p_{b,1} q_{a,0})$,

$q_2^I=p_{a,0} p_{b,0} q_{a,1} q_{b,1}+p_{a,1} p_{b,1} q_{a,0} q_{b,0}+$

$+Av_a v_b[(p_{a,0} q_{b,1}+p_{a,1} q_{b,0}-p_{b,0} q_{a,1}-p_{b,1} q_{a,0})^2+$

$+2(p_{a,0} q_{b,0}-p_{b,0} q_{a,0})(p_{a,1} q_{b,1}-p_{b,1} q_{a,1})]$,

$q_3^I=(p_{a,0} p_{b,1}+p_{b,0} p_{a,1}) q_{a,1} q_{b,1}+p_{a,1} p_{b,1}(q_{a,0} q_{b,1}+$

$+q_{b,0} q_{a,1})+2Av_a v_b(p_{a,0} q_{b,1}+p_{a,1} q_{b,0}-p_{b,0} q_{a,1}-$

$-p_{b,1} q_{a,0})(p_{a,1} q_{b,1}-p_{b,1} q_{a,1})$,

$q_4^I=p_{a,1} p_{b,1} q_{a,1} q_{b,1}+Av_a v_b(p_{a,1} q_{b,1}-p_{b,1} q_{a,1})^2$.

II: $p_0^{II}\sigma+p_1^{II} D\sigma+p_2^{II} D^2\sigma+p_3^{II} D^3\sigma+p_4^{II} D^4\sigma=q_0^{II}\varepsilon+$

$q_1^{II} D\varepsilon+q_2^{II} D^2\varepsilon+q_3^{II} D^3\varepsilon+q_4^{II} D^4\varepsilon,$ (14.2)

unde :

$p_0^{II}=q_0^I, p_1^{II}=q_1^I, p_2^{II}=q_2^I, p_3^{II}=q_3^I, p_4^{II}=q_4^I, A\to H$;

$q_0^{II}=v_a p_{b,0} q^2_{a,0} q_{b,0}+v_b p_{a,0} q_{a,0} q^2_{b,0}$,

$q_1^{II}=v_a[2p_{b,0} q_{b,0} q_{a,1}+$

$+(p_{b,0} q_{b,1}+p_{b,1} q_{b,0}) q_{a,0}] q_{a,0}+v_b[2p_{a,0} q_{a,0} q_{b,1}$

$+(p_{a,0} q_{a,1}+p_{a,1} q_{a,0}) q_{b,0}] q_{b,0}$,

$q_2^{II}=v_a\{[p_{b,0} q_{b,0} q_{a,1}+2(p_{b,0} q_{b,1}+p_{b,1} q_{b,0}) q_{a,0}] q_{a,1}+$

$+p_{b,1} q^2_{a,0} q_{b,1}\}+$

$+v_b\{[p_{a,0} q_{a,0} q_{b,1}+2(p_{a,0} q_{a,1}+p_{a,1} q_{a,0}) q_{b,0}] q_{b,1}+$

$+p_{a,1} q^2_{b,0} q_{a,1}\}$,

$q_3^{II}=v_a[(p_{b,0} q_{b,1}+p_{b,1} q_{b,0}) q_{a,1}+$

$+2p_{b,1} q_{a,0} q_{b,1}] q_{a,1}+v_b[(p_{a,0} q_{a,1}+p_{a,1} q_{a,0}) q_{b,1}+$

$+2p_{a,1} q_{b,0} q_{a,1}] q_{b,1}$,

$q_4^{II}=v_a p_{a,1} q^2_{a,1} q_{b,1}+v_b p_{a,1} q_{a,1} q^2_{b,1}$.

Legile de comportare exprimate de ecuţiile reologice, (9-14), pun în evidenţă, în mod convingător, existenţa efectelor morfo-reologice, respectiv particularităţile de manifestare, de tip cantitativ sau calitativ ale acestora. În scopul facilitării unei analize succinte se prezintă în tabelul 1 ordinele diferitelor ecuaţii reologice pentru componenţi şi respectiv compozit-corespunzător diferitelor morfologii presupuse de aproximaţiile $\mathcal{V}, \mathcal{R}, \mathcal{A}, \mathcal{H}$, precum şi în aproximaţia Takayanagi ($\mathcal{T}$).

Tabelul 1

Compozitul		Ordinul ecuației reologice				
a/b		(*v*)	(*R*)_	(*A*)	(*H*)	(*T*)
H/H	00/00	00	00	00	00	00
H/KV	00/01	01	11	12	22	01
KV/H	01/11	01	11	12	22	12
H/Z	00/11	11	11	22	22	11
Z/H	11/00	11	11	22	22	22
KV/KV	01/01	01	12	12	23	12
KV/Z	01/11	12	22	34	44	23
Z/KV	11/01	12	22	34	44	33
Z/Z	11/11	22	22	44	44	33

În continuare, se consideră, mai întîi aspectele reologice ale efectelor morfo-reologice, considerînd pentru fiecare din cele două morfologii (*A* și respectiv *H*) influența particularităților de comportare ale componenților. De asemenea, urmează să se examineze aspectele morfologice ale efectelor morfo-reologice, prin analiza modificărilor determinate de trecerea de la un tip de morfologie(*A*) la alt tip de morfologie (*H*), pentru fiecare din cele șase cazuri distincte de compozite.

În cazul morfologiei caracteristice primei variante a aproximației medierilor compozite (*A*) se constată manifestarea unui efect morfo-reologic de tip cantitativ exclusiv pentru compozitul *H/H* (9.1), cînd ordinul ecuației reologice este OO atît pentru componenți, cît și pentru compozit. Desigur, legile de amestec pentru parametri reologici p_0, q_0 evidențiază dependența specifică de parametrii reologici ai compozitului și parametrul de mediere reologică. În toate celelalte cazuri efectele reologice sînt de tip calitativ, ordinul ecuației reologice modificîndu-se de la 01 la 12 în cazul compozitelor H/KV (10.1) și KV/KV (12.1), de la 11 la 22 în cazul compozitului H/Z(11.1), de la 11 la 34 - în cazul compozitului KV/Z (13.1) și, în sfîrșit, de la 11 la 44 - în cazul compozitului Z/Z (14.1).

În cazul morfologiei caracteristice celei de a doua variante a aproximației medierilor compozite (*H*) se remarcă existența unor efecte morfo-reologice de tip cantitativ atît pentru compozitul H/H(9.2) - ordinul 00, cît și în cazul compozitului H/Z (11.2) - ordinul 11. Efectele calitative se înregistrează în cazul compozitelor H/KV (10.2) - cînd ordinul ecuației reologice se modifică de la 01 la 22, H/Z (11.2) - cînd ordinul ecuației reologice se modifică de la 11 la 22, KV/KV(12.2), pentru care schimbarea ordinului ecuației reologice este de la 01 la 33, KV/Z (13.2) - cînd ordinul ecuației reologice variază de la 11 la 44 și, în sfîrșit, Z/Z(14.2), pentru care ordinul ecuației reologice se modifică, de asemenea, de la 11 la 44.

Capacitatea specifică a aproximației *T* de a surprinde particularitățile morfologice este ilustrată, mai ales, de efectele calitative induse prin modificarea rolului morfologic al componenților în cazul compozitelor H/KV, KV/H; H/Z, Z/H; KV/Z, Z/KV, dar și prin efectele cantitative reflectate în forma legilor de amestec pentru parametrii reologici în cazul compozitelor H/H, KV/KV și Z/Z [12]. În plus, se remarcă faptul că morfologia tipică aproximației Takayanagi conduce, de regulă, la efecte reologice mai puțin complexe decît în cazul aproximației medierilor compozite.

În cele ce urmează se consideră efectele de factură morfologică, examinîndu-se modul specific de manifestare în cazul diferitelor compozite. Astfel, se remarcă existența unor efecte de tip cantitativ pentru compozitul H/H(9.1),(9.2), cînd ordinul ecuației reologice -00- nu se schimbă ca rezultat al modificărilor morfologice; analog, pentru compozitul H/Z (11.1),(11.2) - ordinul 22, și, respectiv, pentru compozitul Z/Z (14.1),(14.2) - ordinul 44, se constată o invarianță calitativă din punctul de vedere al efectelor morfologice. Desigur, în toate cazurile menționate se înregistrează o diferențiere semnificativă a legilor de amestec pentru parametrii reologici ai compozitului. Așadar, în cazul compozitelor H/H, H/Z și Z/Z, prin trecerea de la o morfologie de tipul *A* la o morfologie de tipul *H*, ecuațiile reologice rămîn de același ordin, dar se modifică forma dependenței parametrilor reologici ai compozitului în funcție de parametrii reologici ai componenților și compoziție. În restul cazurilor - H/KV (10.1),(10.2);KV/KV(12.1),(12.2) și KV/Z(13.1),(13.2) efectele morfologice sînt de tip calitativ. Într-adevăr, în cazul compozitului H/KV, ordinul ecuației reologice variază de la 12 la 22 prin trecerea de la morfologia *A* la morfologia *H*, în timp ce pentru compozitul KV/KV modificarea este mai sensibilă, de la 12 la 23, iar în cazul compozitului KV/Z efectul calitativ este evidențiat prin schimbarea ordinului ecuației reologice a compozitului de la 34 la 44.

Concluzii

Utilizarea metodei operatorilor reologici în abordarea fenomenologică a legilor de comportare în cazul homocompozitelor polimerice binare cu componenți de tip solid viscoelastic liniar, permite stabilirea, pe o cale neconvențională, fără a se recurge la principiul de corespondență a ecuațiilor reologice în aproximația medierilor compozite.

Existența celor două variante reflectă, în ultima instanță, posibilitatea unor morfologii sensibil diferite, efectele de factură morfologică, respectiv cele de factură reologică, manifestîndu-se atît sub formă cantitativă, efecte cantitative, cît și sub formă calitativă, efecte calitative, în cadrul efectelor morforeologice globale.

Dependența explicită a legilor de comportare de valoarea parametrului morfologic evidențiază posibilitatea obținerii pentru valorile extreme ale parametrului morfologic, a legilor fundamentale de comportare corespunzătoare unor morfologii limită. Desigur, legile fundamentale de comportare reologică reprezintă, mai degrabă, simplificări extreme, posibile în cazul compozitelor cu componenți cu comportare viscoelastică liniară, decît "tipuri extreme" de comportări reologice. În consecință, deși operatorii reologici Q (în varianta I) și respectiv P (în varianta II) se caracterizează printr-o dependență monotonă în

funcţie de parametrul morfologic, legile fundamentale între ele sau în raport cu cele corespunzătoare unor valori intermediare ale parametrului morfologic, pot să difere calitativ sau doar cantitativ, în funcţie de comportarea reologică a componenţilor. De fapt, comportarea reologică în aproximaţia medierilor compozite este, de regulă, calitativ superioară în raport cu cea a componenţilor, iar morfologia corespunzătoare celei de a II-a variante determină comportări reologice, în general, mai complexe calitativ decît cele aferente morfologiei corespunzătoare primei variante. Prin urmare, chiar dacă legile de amestec pot furniza valori "intermediare" în cazul aproximaţiilor $\mathcal{A}, \mathcal{H}$, cuprinse între valorile extreme rezultate în aproximaţiile $\mathcal{V}$ şi respectiv $\mathcal{R}$, din punctul de vedere al legilor de comportare, lucrurile trebuie interpretate mult mai nuanţat.

În plus, trebuie reţinut faptul că, legile de amestec pentru diferiţi parametri reologici ai unui compozit dat diferă sensibil, astfel încît pentru o anumită proprietate reologică, în care intervin în mod natural efectele combinate ale mai multor legi de amestec, rezultă în mod firesc, imposibilitatea existenţei unei legi de amestec "simple".

În sfîrşit, este important de avut în vedere că o comparare consecventă a proprietăţilor reologice se poate efectua doar atunci cînd legile de comportare sînt calitativ similare. Cu alte cuvinte, trebuie comparaţi parametri reologici de acelaşi tip. Remarca este, desigur, valabilă şi în cazul materialelor monocomponente, însă în cazul materialelor compozite, implicaţiile neglijării acestui aspect sînt semnificative.

Bibliografie

1. MANSON, J.A., şi SPERLING, L.H., Polymer Blends and Composites, Plenum, New York, 1976
2. CHRISTENSEN, R.M., Mechanics of Composite Materials, Wiley, New York, 1980
3. KULAZNEV, V, N., Smesi polimerov, Himija, Moskva, 1980
4. DOBRESCU, V., şi PAVEN, H., Rev.Chim.(Bucureşti), **30**, nr.10, 1979, p.959
5. DOBRESCU, V., Rev.Chim., (Bucureşti), **30**, nr.11, 1979, p.1065
6. JINESCU, V., Proprietăţile fizice şi termomecanica materialelor plastice, Ed.Tehnică, (Bucureşti), 1979
7. VOLINTIRU, T., şi IVAN, G.., Introducere în fizico-chimia polimerilor, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1980
8. KULEZNEV, V.N. şi SHERSHNEV, V.A., The Chemistry and Physics of Polymers Mir, Moscow, 1990
9. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Rev.Chim., (Bucureşti), **32**, nr.5, 1981, p.423
10. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Polymer Bull.(Berlin), **2**, 1980, p.727
11. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Rev.Chim., (Bucureşti), **32**, nr.6, 1981, p.530
12. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Rev.Chim., (Bucureşti), **34**, nr.9, 1983, p.777
13. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Rheology- Applications, **III**, Astarita, G., Marrucci, G. şi Nicolais L.(eds), Plenum, New York, 1980, p.229
14. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Rev.Chim., (Bucureşti), **35**, nr.9, 1984, p.833
15. HIRSCH, T.J., ACI Journal, **59**, nr.3, 1962, p.427
16. DOUGILL, J.W., ACI Journal, **59**, nr.9, 1962, p.1363
17. POPOVICS, S., Am.Ceram.Soc., **48**, nr.11, 1969, p.1060
18. POPOVICS, S. şi ERDEY, M.R.A., Mater.Construct., **16**, nr.3, 1970, p.253
19. POPOVICS, S., Proc.Symp.Adv.Cement-Matrix Compos., Boston, nov. 1980, Roy, D.M., Majumdar, A.J., Shah, S.P. şi Manson, J.A. (eds), Mater.Res.Soc., 1980, p.119
20. POPOVICS, S., Phys.-Chem.Mech., nr.7, 1981, p.31
21. PAVEN, H., DOBRESCU, V. şi POPOVICS S., Proc.IUPAC Macro'83, VI. "Polymer Modification", Bucharest, sept.1983, p.42
22. POPOVICS, S., Mater.Struct., 20, 1987, p.171
23. PAVEN, H. şi POPOVICS, S., Proc.Ann.Symp. Inst. Mech. Solids (Romanian Acad.Sci.), Bucureşti, nov., 1991, p.69

Intrat în redacţie : 19 V 1992

ZENO GROPŞIAN
LAZĂR GABOR
ROMULUS MINEA
DOINA GABOR

Contribuţii la caracterizarea dimensională a lichidelor magnetice

C.Z. : 532 / 538

This paper presents a method for the evaluation of the magnetic liquids colloidal particles dimensions, by correlating the viscosiometric measurements - wherefrom an average hydraulic diameter is got with the measurements got by analytical ultracentrifuging at the settling rate. Thus the concentration effect is eliminated and the whole distribution curve is obtained. The diffusion effect was eliminated by calculations based on the Einstein laws on colloidal particles.

Fluidele magnetice sînt suspensii coloidale ale unor particule magnetice, stabilizate chimic şi dispersate într-un mediu lichid, care le conferă principalele proprietăţi hidraulice. Natura, concentraţia şi dimensiunileparticulelor definesc proprietăţile magnetice şi stabilitatea sistemului coloidal în timp sau sub acţiunea forţelor gravitaţionale, magnetice, centrifugale etc.Caracterizarea dimensională a particulelor coloidale se poate realiza prin microscopie electronică, obţinîndu-se forma şi dimensiunea fizică; prin ultracentrifugare, viscozimetrie, rezultînd diametre hidraulice echivalente; sau prin metode magnetice.În această lucrare se urmăreşte obţinerea distribuţiei particulelor prin coroborarea rezultatelor obţinute prin ultracentrifugare şi viscozimetrie.

Pentru un sistem format din solvent şi particule coloidale, deplasarea acestora sub influenţa unui cîmp centrifugal este descrisă de ecuaţia continuităţii [1,2]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{x}\frac{\partial}{\partial x}\left[x.D.\frac{\partial c}{\partial x} - S\omega^2 x^2 c \right] \qquad (1)$$

unde:

c este concentraţia particulelor coloidale kg/kg;

t - timpul, s;

x - distanţa de la axul de rotaţie, m ;

D - coeficientul de difuziune, m^2/s ;

ω - viteza unghiulară, rot/s ;

S - numărul lui Svedberg, s.

In condiţiile vitezei de sedimentare, cînd efectul difuziunii este neglijabil, pornind de la ecuaţia (1), se poate arăta că mişcarea frontierei este redată de ecuaţia:

$$x = x_0 \exp(S\omega^2 t) \qquad (2)$$

De asemenea, în regiunea de platou în care,

$\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ şi $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$, se obţine relaţia :

$$c = c_0 \exp(-2S\omega^2 t) \qquad (3)$$

ecuaţie care redă evoluţia concentraţiei într-un punct fix din celula de ultracentrifugare în raport cu concentraţia iniţială a coloidului.

În aceste relaţii numărul Svedberg, S, este dependent de diametrul hidraulic al particulelor, dp, după cum arată relaţia (4), considerînd mişcarea în regim laminar:

$$S = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_m)}{18 . \eta} \qquad (4)$$

unde:

ρ_p, ρ_m - densitatea particulelor şi a mediului, kg/m^3 ;

η - viscozitatea , Pa . s ;

Prof. dr. ing..ZENO GROPŞIAN, ing. LAZĂR GABOR, ing. ROMULUS MINEA şi ing. DOINA GABOR, Universitatea Tehnică-Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială

Prin urmare în cîmp centrifugal se produce o fracţionare naturală a sistemului coloidal, după dimensiunile particulelor. Numărul Svedberg este raportul dintre viteza de deplasare şi acceleraţia centrifugă. Din ecuaţiile (2) şi (4) se obţine expresia vitezei de sedimentare în cîmp centrifugal ,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_m)\omega^2 . x}{18 . \eta} \qquad (5)$$

Această viteză poate fi măsurată în ultracentrifugele moderne prin sistemul optic cu care sînt dotate. Difuziunea acţionează în sens contrar mişcării determinate de cîmpul centrifugal şi poate fi evaluată prin ecuaţiile lui Einstein [3,4,5] , pentru difuziunea particulelor coloidale:

$$\bar{x} = \sqrt{2 D t} \qquad (6)$$

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi d_p \eta} \qquad (7)$$

unde:
R este constanta gazelor;
N - numărul lui Avogadro ;
T - temperatura, K ;
η - viscozitatea, Pa . s ;
In mod practic se poate proceda într-o primă etapă, la neglijarea efectului difuziunii pentru a obţine o anumită valoare a diametrului hidraulic al particulelor şi apoi se face corecţia necesară.
Pentru a obţine diametrul mediu al particulelor din date viscozimetrice se ia în considerare influenţa concentraţiei volumice a particulelor asupra viscozităţii relative $\eta_r = \eta / \eta_0$ definită ca raport între viscozitatea lichidului magnetic η, şi viscozitatea solventului , η_0. Ţinînd cont de raza r a particulei magnetice şi de grosimea δ a stratului de stabilizant, volumul particulei se amplifică cu factorul $(1+\delta/r)^3$. Rosensweig [6] propune următoarea relaţie:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\phi \eta_0} = 2,5 (1 + \frac{\delta}{r})^3 - \frac{2,5 \phi_c - 1}{\phi_c^2} (1 + \frac{\delta}{r})^6 \phi \qquad (8)$$

în care ϕ este concentraţia volumică maximă a suspensiei, iar ϕ_c este concentraţia volumică. Pentru particule magnetice stabilizate valoarea acestei concentraţii este $\phi_c = 0,74$. In acest fel relaţia (8) indică o dependenţă liniară, care permite prin extrapolare la diluţii infinite ($\phi = 0$), obţinerea razei particulei stabilizate cu un strat monomolecular, de grosime δ.

Determinări experimentale

Studiile experimentale au fost realizate cu lichide magnetice pe bază de o-xilen, particulele fiind stabilizate cu acid oleic.Măsurătorile sedimentometrice s-au efectuat cu o ultracentrifugă MOM.3170/b, cu celulă standard transparentă la turaţia de 20000 rot/min.Temperatura a fost de 20^0 C ± 0, 1^0C. S-a folosit optica de absorbţie a luminii, fotografiindu-se imaginea celulei din 2 în 2 min, realizîndu-se10 imagini consecutive. În figura 1 este redată variaţia densităţii optice într-un punct fix din celulă stabilit după atingerea turaţiei de regim.
S-au determinat viscozităţile dinamice ale o-xilenului şi ale unor fluide magnetice pe bază de o-xilen de diverse concentraţii obţinute din acelaşi material magnetic.
Pentru o-xilen şi lichidele magnetice diluate viscozitatea s-a determinat cu viscozimetrul Höppler şi Ubbelohde, iar pentru lichidele magnetice concentrate cu viscozimetrul rotaţional Rheotest-2.Rezultatele sînt redate în tabelul 1.

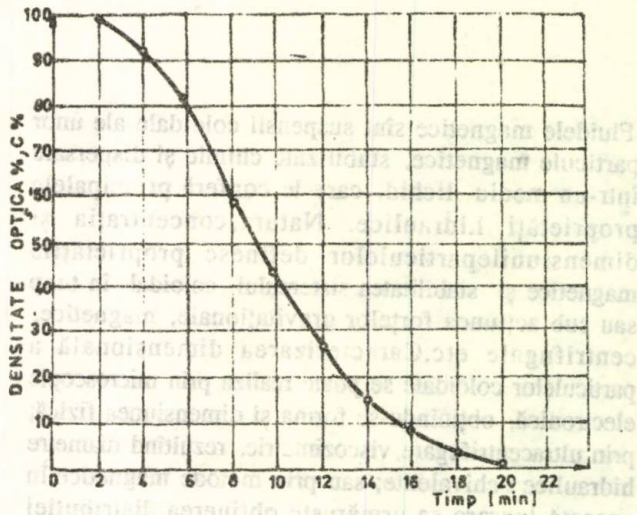


Fig.1 Variaţia densităţii optice într-un punct fix din celula de centrifugare

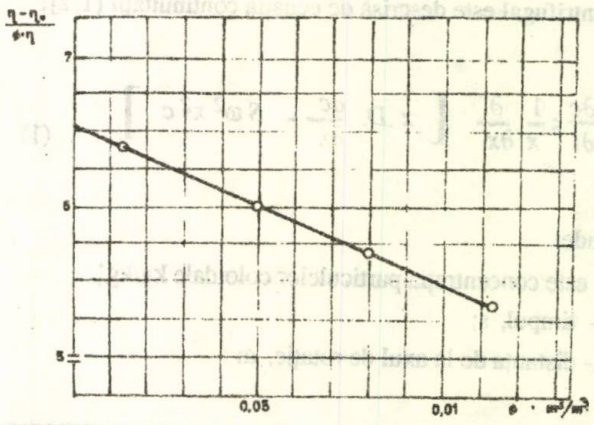


Fig.2. Variaţia raportului $(\eta - \eta_0)/(\phi\eta)$ funcţie de concentraţia volumică a particulelor din lichide magnetice

Tabelul 1

Densitate ρ, kg/m^3	Concentraţie volumetrică ϕ, m^3/m^3	Viscozitate dinamică, η la t=20°C, (mPa . s)	$\frac{\eta-\eta_0}{\phi.\eta}$
877	0	0,85	0
930	0,012	0,92	6,3
1100	0,050	1,22	6,06
1235	0,080	1,58	5,77
1380	0,113	2,20	5,44

Pentru evaluarea diametrului mediu din date de viscozitate s-a reprezentat în figura2 $(\eta-\eta_0)/(\eta.\phi) = f(\phi)$, obţinîndu-se o dependenţă liniară, din care pentru diluţie infinită $\phi = 0$, se obţine:

$$(\eta-\eta_0)/(\phi.\eta) = 6,6$$

Luînd în considerare grosimea stratului de stabilizant δ =2 nm se obţine diametrul mediu al particulelor ≅14,4nm , din relaţia (8).

În vederea obţinerii distribuţiei dimensiunilor particulelor s-a realizat coroborarea cu valoarea medie obţinută din date de ultracentrifugare.În figura 3 este redată variaţia densităţii optice (proporţională cu concentraţia), în funcţie de diametrul particulelor.

Diametrele pentru toată distribuţia s-au calculat cu relaţia (5), unde variaţiile infinitezimale dx/dt au fost înlocuite cu variaţii mici finite $\Delta x/\Delta t$.În prima fază s-a neglijat efectul difuziunii, obţinîndu-se o distribuţie aparentă (curba 1), care apoi a fost corectată pentru difuziune cu relaţiile (6) şi (7) (curba 2).În final s-au corelat datele cu cele obţinute prin viscozimetrie şi s-a redat distribuţia dimensiunilor hidraulice (curba3)(fig.3).

Concluzii

Metoda descrisă permite evaluarea distribuţiei dimensionale a particulelor coloidale din lichide magnetice prin ultracentrifugarea unei soluţii diluate. Eliminarea influenţei concentraţiei se realizează prin corelarea diametrului mediu obţinut din date sedimentometrice cu aceeaşi mărime rezultată din

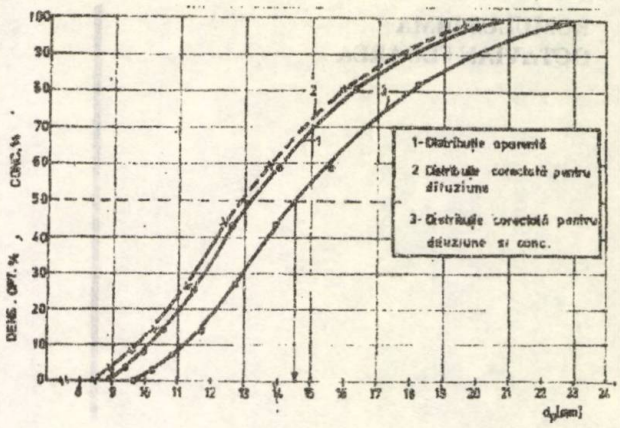


Fig.3. Distribuţii ale particulelor coloidale din lichide magnetice

măsurători viscoziometrice.Efectul difuziunii se elimină prin calcule bazate pe ecuaţiile lui Einstein pentru microparticule coloidale.Valorile dimensiunilor hidraulice echivalente, rezultate prin această metodă, sînt în corelare cu mărimile obţinute prin microscopie electronică asupra particulelor din lichidele magnetice (8).

Bibliografie

1. FUJITA, H., Mathematical Theory of Sedimentation Analysis, Academic Press, New York şi Londra, 1962.
2. SCHACHMAN, H., K., Ultracentrifugation in Biochemistry, Academic Press Inc., New York, 1959.
3. ION, V., DIACONESCU, I., şi DOBRESCU, V., Materiale Plastice, **5**, 1968, p.244; **6**, 1968, p.305; **7**, 1970, p.64.
4. MACHTLE, W., Colloid Polim. Sci. 262, 1984, p.270.
5. MITTEILUNG, K., Acta Polymerica **32**,, 1981, p.770.
6. ROSENSWEIG, R.E., Ferrohydrodinamics, Cambridge University Press, p.33.
7. GROPŞIAN, Z. şi GABOR, L., Conferinţa de maşini hidraulice şi hidrodinamică, Timişoara, **7**, 1985, p.17.
8. BARNA, R. şi LITA, M., Conferinţa de maşini hidraulice şi hidromecanică, Timişoara, **6**, 1989,, p.27.

Intrat în redacţie: 21 V 1991

ROMULUS DIMA
OCTAVIAN FLOAREA

Valorificarea minereurilor de sulf

IV. Corelarea principalilor factori ce intervin în procesul de ardere a concentratelor de sulf

C.Z. : 549. 3

Using a statistical experimental programme the burning efficiency of sulphur concentrates, SO_2 concentration and temperature of combustion gases are correlated with air and solid flowrates, sulphur concentration and primary air temperature.
The most important conclusion of the study is represented by the possibility of direct combustion of sulphur ores.

Cercetările anterioare, [1, 2] au evidenţiat posibilitatea valorificării prin ardere a concentratelor de sulf subliniindu-se, totodată, importanţa anumitor factori în desfăşurarea procesului. In acest sens apare deosebit de utilă stabilirea unor relaţii cantitative, care să descrie interdependenţa parametrilor ce definesc performanţele procesului (randamentul de ardere, temperatura, concentraţia în SO_2 a gazelor) şi variabilele acestuia, în diverse condiţii de operare. Dat fiind numărul mare de experienţe necesar a fi executate în cazul studierii separate a influenţei fiecărei variabile, s-a considerat oportună continuarea cercetării pe baza unui program statistic de experimentare avînd ca obiectiv precizarea condiţiilor în care sînt realizate concomitent obiectivele următoare:

- randamente ridicate de ardere;
- obţinerea unor concentraţii de SO_2 în gaze, care să facă posibilă utilizarea acestora în tehnologiile de fabricare a acidului sulfuric;
- evidenţierea posibilităţilor de recuperare cît mai înaintată a căldurii de reacţie.

Alegerea variabilelor semnificative ale procesului şi a intervalului de variaţie a acestora

Principalele variabile, care s-au dovedit a influenţa performanţele procesului, la orice scară a instalaţiei de ardere, au fost: debitul volumetric de aer primar raportat la aria suprafeţei minime (corespunzătoare părţii inferioare a coloanei de ardere) q_a $m^3/m^2.s$, debitul masic specific de concentrat, q_m kg $/m^2.s$, raportat la aceeaşi arie, concentraţia sulfului în materia primă, C_m, % masă şi temperatura aerului primar T_a °C. Ultimul parametru a fost luat în consideraţie din necesitatea încălzirii prealabile a aerului pentru asigurarea unui regim uniform de ardere (datorită scării relativ reduse a instalaţiei pilot de laborator).
Aşa cum a rezultat din studiile anterioare, procesul ar putea fi influenţat de granulometria concentratului de sulf, dar în condiţiile în care aceasta rezultă dintr-o fază anterioară de flotaţie a minereului, parametrul amintit s-a considerat că se menţine la un nivel constant. In ceea ce priveşte umiditatea, aceasta este, de asemenea, uniformă fiind determinată de caracteristicile suspensiilor de flotaţie şi ale utilajului de filtrare utilizat.

Pentru fiecare din variabilele menţionate a fost selecţionat un interval de variaţie în cadrul programului experimental, obiectiv realizat printr-o testare preliminară a procesului realizată în instalaţia pilot de laborator [1]. Aceste determinări prealabile au permis precizarea nivelului minim şi maxim al fiecăreia dintre variabilele semnificative reţinute.

Astfel, din necesitatea asigurării unui strat fluidizat-antrenat dezvoltat, care să menţină, printr-o antrenare parţială a particulelor, la o valoare relativ constantă cantitatea de material fluidizat, limita minimă a debitului specific de aer primar a fost stabilită la valoarea de 0, 73 m^3/m^2 s. Valoarea maximă a aceluiaşi parametru a fost limitată la 1, 46 m^3/m^2 s, întrucît la operarea cu debite

Conf.dr. ing. ROMULUS DIMA şi prof.dr.ing. OCTAVIAN FLOAREA ; Institutul Politehnic - Bucureşti . Facultatea de Chimie Industrială.

mici de concentrat şi conţinut redus de sulf, concentraţia SO_2 în gaze scade sub limita minimă, ce face posibilă utilizarea acestora în industria acidului sulfuric.

Valoarea minimă a debitului de material, asigurată de sistemul de dozare a fost de 0,34 kg/m^2 s, iar cea maximă a fost stabilită la 1,06 kg/m^{2}s din raţiuni privind protecţia termică a coloanei de ardere, confecţionată din sticlă.

In ceea ce priveşte intervalul de variaţie al celei de a treia variabile, (concentraţia C_m a sulfului în concentrat), s-a ales drept nivel maxim concentraţia de 46% (sulf total), ţinînd seama de parametrii normali de funcţionare ai instalaţiei de preparare a minereului. S-a considerat utilă impunerea unui nivel inferior al acestui parametru, în scopul determinării unei limite inferioare a acestuia de la care concentratele de sulf pot fi valorificate prin ardere. Pentru a nu se modifica sensibil caracteristicile materialului (granulometrie, distribuţia granulometrică pe clase, densitate) şi, deci, procesul de ardere a acestuia, diluarea concentratului pînă la nivelul minim de 27% sulf total s-a realizat cu cenuşă rezultată din determinările anterioare.

Nivelurile minim şi maxim ale celui de al patrulea parametru (temperatura aerului primar) au fost alese în raport cu temperatura de aprindere a concentratului utilizat, fiind impuse la 160 şi, respectiv, 250^{0}C.

Rezultate obţinute în cadrul programului statistic experimental

Programul factorial de experimentare, în cadrul căruia au fost modificate pe rînd fiecare din cele patru variabile, la nivelurile minime(-) şi maxime(+), menţionate, a permis măsurarea parametrilor de răspuns ai procesului (randamentul de ardere η, concentraţia de SO_2 C_g şi temperatura gazelor). Planificarea celor 16 experienţe este redată în tabelul 1.

S-a măsurat temperatura în zona de ardere (T_1) şi la intrarea gazelor în sistemul de desprăfuire(T_2) în scopul obţinerii informaţiilor pe baza cărora să se poată găsi soluţia cea mai eficientă de recuperare a căldurii.

Programul de experimentare a inclus şi un număr de experienţe(replicate) în punctul central, definit prin valorile celor patru variabile semnificative la jumătatea intervalului de variaţie.

In cadrul fiecărei determinări au fost efectuate între 3 şi 6 măsurători ale celor patru mărimi de răspuns, corespunzătoare regimului de funcţionare a instalaţiei; prin această metodă de lucru a fost verificată atît stabilitatea procesului, cît şi reproductibilitatea rezultatelor.

Datele obţinute au fost utilizate la deducerea unor relaţii cantitative între variabilele independente(q_a, q_m, C_m, T_a) şi parametrii de răspuns(η, C_g, T_1, T_2).

Corelările respective s-au efectuat utilizînd valorile medii ale tuturor parametrilor menţionaţi pentru fiecare experienţă a programului factorial, datele experimentale fiind în prealabil testate pentru eliminarea rezultatelor anormale[3]; valorile medii ale variabilelor de răspuns sînt prezentate în tabelul 2.

Analiza statistică a rezultatelor şi deducerea relaţiilor funcţionale între variabilele procesului

Pentru fiecare din mărimile dependente (de răspuns) s-a propus cîte o relaţie de corelare de forma:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{14} x_1 x_4 + a_{23} x_2 x_3 + a_{24} x_2 x_4 + a_{34} x_3 x_4 \quad (1)$$

în care: y este variabila dependentă(η, C_g, T_1 sau T_2);

Tabelul 1

PLANIFICAREA EXPERIENŢELOR

Nr. det.	Debit specific aer, q_a	Debit specific concentrat, q_m	Concentraţie sulf, C_m	Temperatură aer primar, T_a
1	-	-	+	+
2	+	-	+	+
3	-	-	+	-
4	+	-	+	-
5	+	+	+	+
6	-	+	+	+
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	+	-	-	-
10	-	-	-	-
11	-	-	-	+
12	+	-	-	+
13	-	+	-	+
14	+	+	-	+
15	+	+	-	-
16	-	+	-	-

Tabelul 2

VALORILE MEDII ALE PARAMETRILOR DE RĂSPUNS IN CADRUL EXPERIMENTULUI FACTORIAL

Nr. exp.	Randament, %	Concentraţie SO_2, %	Temperatura	
			T_1, °C	T_2, °C
1	80,7	12,7	653,1	490,5
2	96,9	6,0	515,8	553,5
3	84,1	12,6	614,8	465,0
4	93,7	7,1	486,8	544,5
5	66,8	14,7	778,4	781,5
6	34,9	15,0	552,8	442,6
7	33,7	15,0	530,4	381,0
8	64,5	14,1	759,9	729,0
9	79,0	3,4	248,1	360,0
10	65,6	5,3	337,8	312,0
11	80,8	6,2	382,6	288,0
12	84,1	3,6	335,0	369,0
13	41,8	12,7	496,0	396,0
14	71,9	11,8	506,7	576,0
15	79,5	10,7	475,0	570,0
16	48,3	11,8	437,6	383,0
Experienţe replicate				
1	78,7	12,3	640	590
2	78,7	12,3	600	580
3	80,4	12,5	620	610

x_1 - debitul specific de aer;

x_2 - debitul specific de concentrat;

x_3 - concentraţia sulfului în concentrat;

x_4 - temperatura aerului primar.

Valorile coeficienţilor ecuaţiei de regresie (1) au fost determinate prin metoda celor mai mici pătrate. Intrucît formele ecuaţiilor de regresie obţinute sînt destul de complicate, s-a căutat să se elimine termenii nesemnificativi, după estimarea prealabilă a dispersiei erorii experimentale; ulterior, adecvanţa modelelor a fost verificată pe baza testului Fischer[4], rezultatele detaliate, ale acestor calcule fiind prezentate în [5].

Pentru o valoare a pragului de semnificaţie $\alpha = 0,01$ s-au obţinut următoarele relaţii de calcul ale variabilelor de răspuns η, C_g şi T_2 :

$$\eta = 53,97 + 1,55\ q_a - 23\ q_m + 1,1\ C_m + 38,63\ q_a q_m - 1,59\ q_m C_m \quad (2)$$

$$C_g = 0,48 - 3,35\ q_a + 6,8\ q_m + 0,45\ C_m + 6,53\ q_a q_m - 0,127\ q_a C_m - 0,15\ q_m C_m \quad (3)$$

$$T_2 = 228,34 - 250,11\ q_a - 44,3\ q_m + 4,87\ C_m + 370,4\ q_a q_m + 5,98\ q_a C_m - 5,74\ q_m C_m \quad (4)$$

Pentru variabila de răspuns T_1, trierea semnificaţiei coeficienţilor pe baza testului Fischer la pragul de semnificaţie $\alpha = 0,01$ duce, pentru unele experienţe din programul factorial, la abateri relativ mari. Pentru acest motiv s-a reluat testul amintit, dar la un prag de semnificaţie $\alpha = 0,1$; a rezultat că în acest caz toţi coeficienţii ecuaţiei de regresie dedusă iniţial sînt semnificativi, astfel încît corelarea finală a acestui parametru este de forma:

$$T_1 = 1\,33,87 - 466,5\ q_a - 78,9\ q_m + 12,1\ C_m + 1,16\ T_a + 429,6\ q_a q_m + 5\ q_a C_m + 0,0079\ q_a T_a - 4,74\ q_m C_m - 0,245\ q_m C_m - 0,0155\ C_m T_a \quad (5)$$

Testele de adecvanţă au dus la concluzia că ecuaţiile de regresie (2 - 5) sînt adecvate, ceea ce constituie temeiul acceptării şi valabilităţii acestora.

Concluzii

Programul factorial de experimentare a permis deducerea unor relaţii de corelare a parametrilor de răspuns η, C_g, T_1, T_2 funcţie de variabilele semnificative ale procesului de ardere a concentratelor (q_a, q_m, C_m, T_a) sub forma ecuaţiilor de regresie (2-5), aplicabile pentru orice valoare a variabilelor independente în domeniul specificat în lucrare, pentru fiecare dintre acestea.

In funcţie de nivelul la care se situează parametrii de operare, randamentele sînt cuprinse între 33 şi 97 %, iar concentraţiile în SO_2 ale gazelor - între 3,5 şi 15%.

Temperaturile din coloana de ardere acoperă un domeniu destul de larg, remarcîndu-se faptul că valorile parametrului amintit în cele două puncte, considerate în lucrare, se modifică în funcţie de condiţiile de

operare, astfel încît este posibilă alegerea unei variante optime de recuperare a căldurii prin luarea în considerație a tuturor aspectelor referitoare la procesul de ardere.

Se remarcă faptul că variabilele de răspuns η, C_g și T_2 nu depind de temperatura aerului primar, ceea ce lărgește domeniul de aplicabilitate a rezultatelor.

Din cele arătate rezultă că arderea concentratelor obținute din suspensii de flotație poate constitui o soluție de valorificare ce asigură, în anumite condiții de operare, randamente mari și sigure, conducînd, totodată, și la costuri de operare mai mici decît autoclavizarea.

Determinările efectuate la nivelul minim de 27% al concentrației sulfului în concentrat evidențiază că și acest material poate fi ars cu randamente de aproximativ 84%; această constatare este deosebit de utilă întrucît ea determină reconsiderarea nu numai a gradului de îmbogățire, ce trebuie realizat la flotația minereului, ci și a întregii faze de flotație, în cazul sortimentelor de minereu din zăcămînt cu un conținut mai ridicat de sulf.

De subliniat că valoarea de 84% a randamentului nu reprezintă maximul, pentru atingerea căruia, dacă sînt justificate, pot fi efectuate determinări suplimentare.

Intrucît concentrația medie a zăcămîntului de sulf din Călimani este în jur de 20%(6), aspectul menționat anterior a deschis perspectiva cercetării condițiilor, în care este posibilă o valorificare mai directă a minereului, variantă ce urmează a fi prezentată în următoarea lucrare.

Bibliografie

1.FLOAREA, O. și DIMA, R., Rev.Chim., (București), **43**, nr.3-4, 1991, p.132.

2.FLOAREA, O. șiDIMA, R., Rev.Chim., (București), **43**, nr.7, 1991, p.382.

3.GLUCK, A., Metode matematice în industria chimică, Ed.Tehnică, București, 1971.

4. MIHAIL, R., Introducere în strategia experimentării cu aplicații în tehnologia chimică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976.

5. DIMA, R., Teză de doctorat, I.P.B. 1991

6.FLOAREA, O., DIMA, R., Rev.Chim., (București), **43**, nr.9, 1991, p. 561

Intrat în redacție : 18 II 1991

cronică

AL XIII - LEA SIMPOZION IBEROAMERICAN DE CATALIZĂ 6 - 10 IULIE 1992, SEGOVIA , SPANIA

Primul simpozion Iberoamerican de cataliză a avut loc în anul 1968 la Madrid (Spania) și apoi în ordine, din doi în doi ani, la Santa Fe (Argentina), Caracas (Venezuela), Mexico - City (Mexic), Lisabona (Portugalia), Rio de Janeiro (Brazilia), La Plata (Argentina), Santa Maria de la Rábida (Spania), Lisabona (Portugalia), Mérida (Venezuela), Guanajuato (Mexic), Rio de Janeiro (Brazilia).

Cel de al XIII-lea Simpozion Iberoamerican de Cataliză s-a bucurat de o largă participare a specialiștilor atît din țările Peninsulei Iberice, cît și din alte țări, ceea ce a impus o selectare riguroasă a comunicărilor propuse pentru simpozion. S-au prezentat un număr de 20 conferințe plenare, iar comunicările au abordat tematici din toate domeniile catalizei, inclusiv biocataliza. Majoritatea lucrărilor s-au referit la domenii din chimia C_1 ca : hidrogenarea CO, chimizarea gazului de sinteză, reacții Fischer - Tropsch, oxidarea CO, obținerea metanolului etc. Alte lucrări s-au axat pe procese de prelucrarea țițeiului ca izomerizare, cracare, hidrodesulfurare, alchilare, aromatizare, hidrotratare etc; procese petrochimice ca : hidrogenare, dehidrogenare, deshidratare, polimerizare etc. Un număr mare de comunicări s-au referit la folosirea catalizatorilor pentru sinteze organice și pentru protecția mediului în special la depoluarea NO_x.

Din partea țării noastre s-au prezentat trei lucrări : G. Pop, E. Chirilă, R. Bîrjega și M. Pop, S.C. Zecasin S.A.: " Conversia olefinelor și parafinelor la benzină pe un catalizator zeolitic : efectul structurii cocatalizatorului în distribuția produsului ; V.R. Lăcătușu și M.G.L. Alexe, Academia Română - Institutul de Chimie Fizică : " Caracterizarea comparativă a proprietăților de adsobție a suprafeței catalizatorilor de Fe - Co pentru sinteza amoniacului prin metoda DTP (Desorbție Termică Programată)" și E. Mocanu, Agenția Română de Dezvoltare : " Deshidratarea catalitică a alcoolilor nesaturați rezultați de la fotooxidarea 2 - metil-butenelor ",

C. A - COCIAȘU

NUŢA ROŞU
VIORICA TAMAŞ
MARIANA S. IONESCU

Metoda de separare şi determinare densitometrică a paracetamolului, fenacetinei, cafeinei şi codeinei din comprimatele de codamin - P

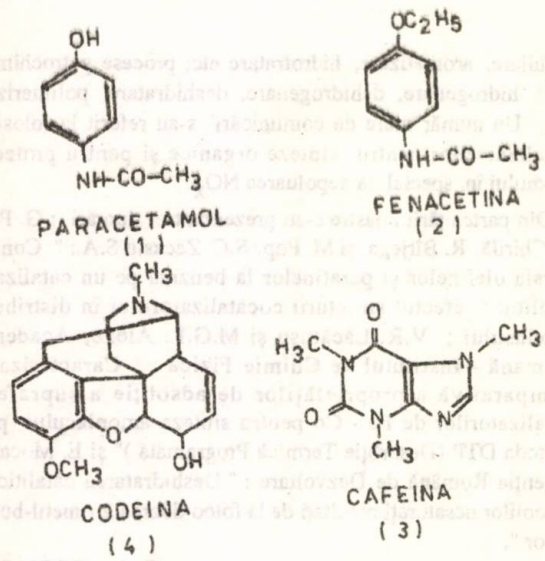
C.Z. : 543.844 : 615.3

The paper presents the studies on the TLC separation and quantitative determination of active principles drug containing CODAMIN -P (paracetamol, fenacetine, caffeine and codeine) as well as some excipients used for tableting by densitometry. In order to separate all four active principles, for good spectrodensitometry of the respective peaks, various adsorbants as well as mobile phases were studied.

Realizarea unei noi formule galenice pentru produsul Codamin-comprimate, a implicat stabilirea unei noi metode rapide şi eficiente de separare, identificare şi dozare a principiilor active în prezenţa excipienţilor de condiţionare.

Literatura de specialitate nu menţionează metode fizice sau chimice pentru separarea şi determinarea simultană a componentelor din amestecul: paracetamol, fenacetină, codeină şi cafeină(bază), ci numai pentru determinarea individuală a acestora sau în alte amestecuri- de cele mai multe ori bicomponente - care diferă de cel studiat de autori.

Formulele de structură ale celor patru principii active sînt :



Chim.NUŢA ROŞU, dr.chim. VIORICA TAMAŞ şi dr.chim. MARIANA S. IONESCU, Institutul de Cercetări Chimico - Farmaceutice, Bucureşti.

Pentru determinarea paracetamolului se menţionează în literatura de specialitate o serie de metode colorimetrice bazate pe cuplarea p-aminofenolului rezultat în urma hidrolizei acide , cu diverşi reactivi de culoare [1-6], metode fluorimetrice[7], metode volumetrice [8], metode gravimetrice [9], metode polarografice [10] , metode spectrofotometrice[11-14], metode de separare prin cromatografie pe strat subţire [15], metode gaz-cromatografice [16, 17] ş.a.

Pentru determinarea fenacetinei se cunosc metode de separare prin cromatografie pe strat subţire [18 - 20], metode spectrofotometrice [21-22], metode volumetrice [23], metode gaz- cromatografice [24].

Pentru determinarea codeinei sînt menţionate în literatura de specialitate numeroase metode dintre care se menţionează :metode de separare prin cromatografie pe strat subţire [25-27], metode gaz-cromatografice [28, 29], metode spectrofotometrice [30], metode cromatografice cu schimbători de ioni, [31, 32], metode volumetrice[33].

Pentru dozarea cafeinei se menţionează o serie de metode, care se referă în principal la produse condiţionate şi care se grupează în : metode de separare prin cromatografie pe strat subţire[34-36], metode spectrofotometrice [37-39], metode potenţiometrice [40], metode volumetrice [41].

Partea experimentală

Avînd în vedere cantităţile mici în care se găsesc, în formula de condiţionare, două din cele patru componente (codeina şi cafeina), precum şi asemănarea de structură şi proprietăţile chimice, cercetările efectuate au fost orientate îndeosebi către metode de separare prin cromatografie pe strat subţire urmată de determinarea cantitativă prin densitometrie.

Reactivi, soluţii şi materiale

Toţi reactivii utilizaţi au fost de puritate analitică.

-Soluţie etanolică de paracetamol etalon $c = 0,01\%$ (A)

-Soluţie etanolică de fenacetină etalon $c = 0,01\%$ (B)

-Soluţie cloroformică de codeină etalon $c = 0,03\%$ (C)

-Soluţie cloroformică de cafeină H_2O etalon $C =$ $= 0,02\%$ (D).

Soluţiile etalon au fost utilizate pentru trasarea spectrelor de absorbţie în UV şi verificarea legilor Lambert-Beer, în vederea determinărilor densitometrice.

- Soluţie probă pentru determinarea paracetamolului şi fenacetinei (E) 0,1 g pulbere de comprimate se agită într-un balon cotat de 100 ml cu 50 ml alcool etilic timp de 10 min şi se completează la semn cu etanol. Suspensia alcoolică se filtrează aruncînd primii 10 ml din filtrat. 10 ml din această soluţie se pipetează într-un balon cotat de 50 ml şi se completează la semn cu alcool..

- Soluţie probă pentru determinarea codeinei (F) : 2,8 g pulbere de comprimate se agită într-un balon cotat de 50 ml cu 35 ml cloroform timp de 10 min şi se completează la semn cu cloroform. Suspensia cloroformică obţinută se filtrează, aruncînd primii 10 ml filtrat. 10 ml din această soluţie se pipetează într-un balon cotat de 50 ml şi se completează la semn cu cloroform.

- Soluţie probă pentru determinarea cofeinei (G) : 2,8 g pulbere de comprimate se agită într-un balon cotat de 50 ml cu 35 ml cloroform timp de 10 min şi se completează la semn cu cloroform. Suspensia cloroformică obţinută se filtrează aruncînd primii 10 ml din filtrat. 5 ml soluţie se pipetează într-un balon cotat de 50 ml şi se completează la semn cu cloroform.

- Plăci cromatografice standardizate GF_{254}(Merck) de dimensiuni 20/20 cm, grosimea stratului 0,25 mm

- Faza mobilă: benzen-acid acetic(70:20 /v/v)

- Spectrofotometru UV-VIS(model Pye Unicam)

- Densitometru PMQ 3(Opton) prevăzut cu integrator (Metrawatt 311).

- Microseringă Hamilton 10 µl

Mod de lucru :

a. Determinarea paracetamolului şi fenacetinei

Pe placa cromatografică se pipetează 8 µl din soluţia probei (E), iar din soluţiile etalon (A) şi (B) cîte 6 µl , respectiv 4 µl . După uscare, se introduce placa în vasul cromatografic cu developant şi se lasă să migreze pe o distanţă de circa 15 cm. Se scoate placa cromatografică, se usucă în curent de aer, se identifică în UV la λ=254nm apoi se densitometrează la λ=247nm pentru paracetamol şi λ=252 nm pentru fenacetină Se compară aria pic-urilor înregistrate pentru fiecare component cu aria pic-ului corespunzător fiecărui etalon.

b. Determinarea codeinei şi cafeinei

Pe aceeaşi placă cromatografică se pipetează în continuare din soluţia probei (F), 10µl iar din soluţia etalon 5 µl (soluţiaG), 8 µl (din soluţia C) şi respectiv 6 µl (din solutia D).După uscare, se introduce placa în vasul cromatografic cu developant şi se lasă să migreze pe o distanţă de circa 15 cm.Se scoate placa cromatografică şi se usucă în curent de aer.Pentru determinarea cantitativă se procedează ca mai sus, efectuînd citirile la λ=288 nm pentru codeină respectiv λ =278 nm pentru cofeină.

Rezultate şi discuţii

Luînd în considerare structurile chimice ale celor patru principii active din formula galenică, solubilitatea acestora în diferiţi solvenţi, valorile constantelor de bazicitate şi datele din literatura de specialitate, s-a efectuat un studiu de separare a lor din comprimatele de CODAMIN-P, prin cromatografie pe strat subţire (tabelul 1)

In acest scop s-au folosit plăci standardizate atît cu oxid de aluminiu(150 F_{254} tip T), cît şi plăci cu silicagel.

Tabelul 1

SEPARAREA PRIN C.S.S. A COMPONENTELOR DIN COMPRIMATELE DE CODAMIN - P

Faze mobile studiate	Rapoarte solvenţi, v/v	Faze staţionare utilizate	Observaţii
$CHCl_3$ - Eter de petrol - Acetonă	5 : 10 : 2	Oxid de aluminiu 150 F_{254} Tip T	R_f(*P) = O; R_f(*COD) = 0,1; R_f(*CAF) = 0,33 ; R_f(*F) = 0,4
Apa	100	Silicagel 60 F_{254}	R_f(*COF) = R_f(*COD) = 0,4 ; R_f(*P) = 0,6 ; *F - trenează
Benzen	100	Silicagel 60 F_{254}	Toate componentele la $R_f = 0$
Benzen - acid acetic	70 : 4	Silicagel 60 F_{254}	Separare nesatisfăcătoare ; R_f f mici .
Benzen - acid acetic	70 : 8	Silicagel 60 F_{254}	Cresc valorile R_f dar nu suficient
Benzen - acid acetic	70 : 20	Silicagel 69 F_{254}	R_f(*COD) = 0,01 ; R_f(*P) = 0,15 R_f(*CAF) = 0,35 ; R_f(*F) = 0,47

* P = Paracetamol ; * F = fenacetină ; * COD = Codeină ; * CAF = Cafeină

Pentru plăcile cu oxid de aluminiu s-a utilizat amestecul de solvenţi : cloroform - eter de petrol - acetonă (5:10:2 v/v/) prezentat şi dat în literatură pentru separarea amestecului format din fosfat de codeină, citrat de cafeină fenacetină şi amidopirin [36] . In aceste condiţii de lucru nu s-a obţinut o bună separare a cafeinei de fenacetină, pentru a permite densitometrarea suprafeţei spoturilor. De asemenea s-a constatat nereproductibilitatea valorilor R_f pe plăcile cu oxid de aluminiu. In continuare s-a folosit ca fază staţionară silicagel GF_{254}, care întruneşte calităţi de adsorbant universal. In figura 1 este prezentată variaţia valorilor R_f pentru cele patru componente în cinci developanţi, fapt care a permis urmărirea tăriei interacţiunii între structurile studiate - adsorbant şi stabilirea pe această bază a unui developant potrivit scopului propus.

Astfel, s-au ales doi solvenţi de polaritate foarte diferită : apa(sistemul I) şi benzenul (sistemul II). In aceste condiţii se observă că, deşi puţin solubil în apă, paracetamolul migrează la $R_f = 0,6$; codeina şi cafeina fiind foarte puţin solubile în apă, migrează la acelaşi $R_f = 0,4$; fenacetina, foarte greu solubilă în apă trenează şi rămîne în mare parte la start.

In benzen deşi solubilitatea principiilor active scade în ordinea : S - codeină > S - cafeină > S - fenacetină > S-paracetamol, toate cele patru principii active rămîn la start, dovedind o interacţie puternică între silicagel şi moleculele substanţelor studiate.

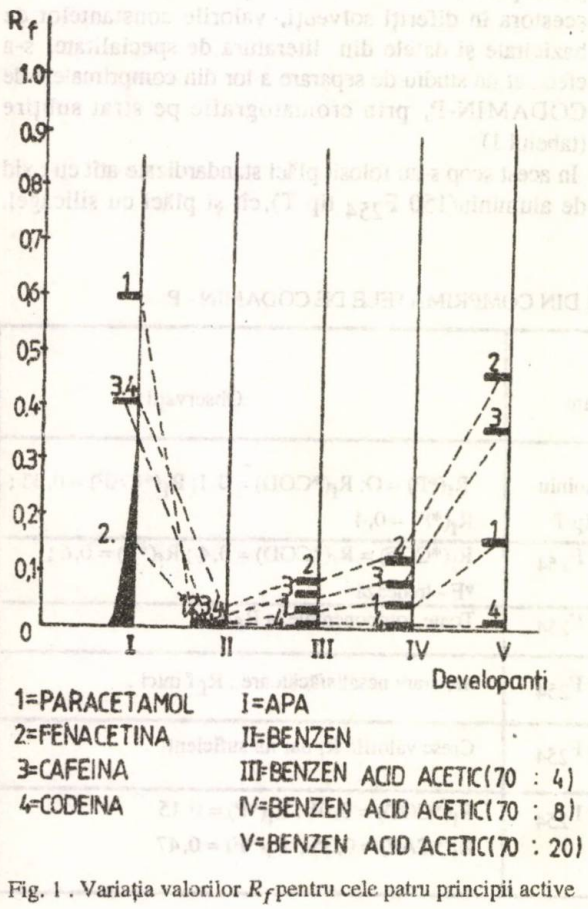


Fig. 1 . Variaţia valorilor R_f pentru cele patru principii active în cinci sisteme de developanţi.

Ţinînd seama de valorile constantelor de bazicitate pentru cafeină $K_b = 4,1.10^{-14}$ şi respectiv $K_b = 9.10^{-7}$ pentru codeină, s-a studiat posibilitatea separării lor la un adaos de 6% acid acetic în benzen (sistemul III). Se observă că cele patru principii active sînt separate, dar la valori R_f foarte mici (0-0, 1). La dublarea cantităţii de acid (sistemul IV) se observă o creştere uşoară a valorilor R_f, dar nu suficientă pentru a asigura o bună determinare cantitativă a celor patru principii active. Crescînd în continuare cantitatea de acid acetic, cea mai bună separare s-a realizat la un adaos de aproximativ 27% acid acetic(sistemul V), cînd se obţin următoarele valori R_f : codeină $R_f = 0,01$; paracetamol $R_f = 0,2$ cafeină $R_f = 0,4$; fenacetină $R_f = 0,5$.

In vederea determinării cantitative a celor patru componente din comprimatele de CODAMIN -P, s-a constatat că linearitatea arie pic cromatografic funcţie de concentraţia pe spot pentru paracetamol şi fenacetină, s-a respectat pentru ambele componente pe intervalul 0,2 - 0,8 µg/spot, aşa cum reiese din figura 2, iar pentru codeină, linearitatea se respectă pe intervalul 0,9-3 µg / spot , şi pentru cafeină pe intervalul 0,6-1,6µg / spot (fig.3).

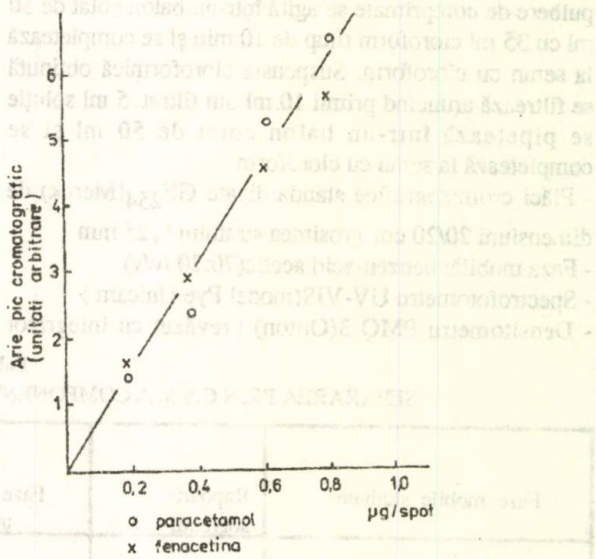


Fig.2. Dependenţa arie pic cromatografic funcţie de concentraţia pe spot, pentru paracetamol şi fenacetină

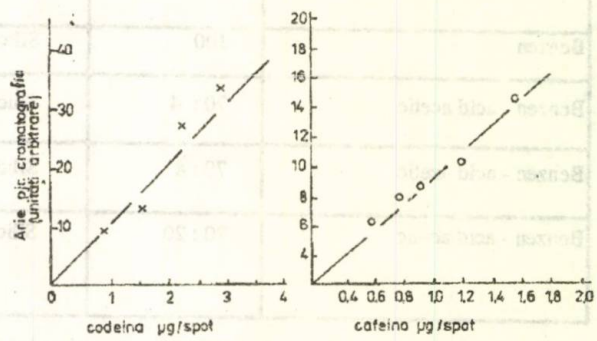


Fig.3. Dependenţa arie pic cromatografic funcţie de concentraţia pe spot, pentru cafeină şi codeină

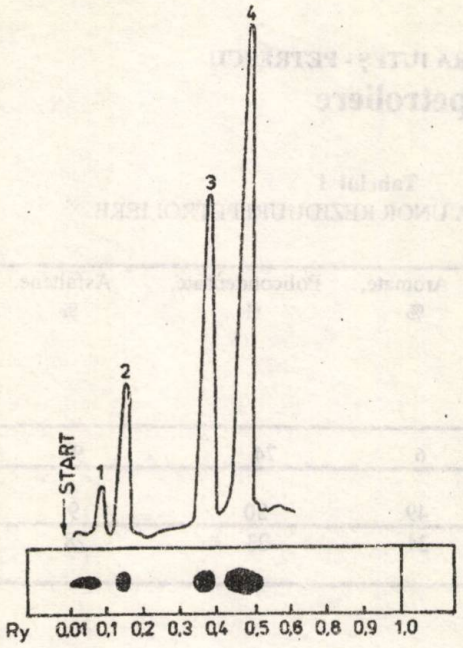


Fig.4.Cromatograma şi densitograma pentru sistemul de developanţi V

Tabelul 2

CODAMIN - P COMPRIMATE - REZULTATE ANALITICE

Principiul activ	Conţinut teoretic, g/comprimat	Găsit, g/comprimat
Paracetamol	0,3000	0,3039 (SD = 2,9 ; n = 5)
Fenacetină	0,2000	0,2118 (SD = 4,3 ; n = 5)
Codeină. H_2O	0,0150	0,0153 (SD = 4,3 ; n = 5)
Cafeină . H_2O	0,0250	0,0244 (SD = 6,0 ; n = 5)

Aspectul cromatogramei şi densitogramei obţinute prin folosirea sistemului V , respectiv benzen - acid acetic (70 : 20) este prezentat în figura 4.

Rezultatele experimentale obţinute prin densitometrarea spoturilor caracteristice ale celor patru componente sînt redate în tabelul 2.

Concluzii

A fost stabilită o metodă de separare, identificare şi dozare a patru componente terapeutic active din produsul CODAMIN-P comprimate.Aşa cum reiese din datele înscrise în tabelul 2, metoda propusă satisface cerinţele şi exigenţele impuse de normativele de calitate pentru medicamente. Metoda prezintă avantajul că se pot determina simultan, simplu şi rapid, toate componentele active din produsul menţionat.

Bibliografie

1. VISHWASRAO, D.R., Indian J.Pharm., **35**, 1962, p.172.
2. D'SANZA , A.A., SEHENOY K.G., Can.J.Pharm. Sci. **3**, nr. 4, 1968, p.90.
3. TETSUO, L., MASAYOSHI, T, LEE SHU-CHI, TOYOZA, I. şi EISEI KAGAKU, J. Hyg.Chem, **21**,nr. 6, 1975, p.313.
4. VAUGHAN, J.B., J.Pharm. Sci., **58**, 1968, p.469
5. KOS, J., Farm. Glas, **22**, 1966, p.51
6. WELCH, R.M şi CONNEY, A.H , Clin. Chem. **11**, 1965, p.1004.
7. TSUNETOSCHI, K., KAGI K., şi TOSHIU I, - Jap. Anal., **20**, 1971, p.801.
8. KALINOWSKA, Z.E. şi HASZTAR, I., Farmacja Pol., **23**, nr. 5-6, 1967, p.447.
9. BETKE, W. şi KAHNE, H, Pharm. Zentralh, **104**, 1965, p.630.
10. BROCKETT, G., Pharmazie, **20**, 1965, p.136.
11. HANEGRAAFF, C şi CHASTAGNER N, Annals Fharm.fr. **27** , nr.11, 1969,
12. LE PERDRIEL, F., Annls. Pharm. Fr. **26**, nr.3, 1968, p.227.
13. SHANE, N. - J.Pharm. Sci., **57**, nr.7, 1968, p.1218.
14. PELLERIN, F. şi CHASSET R, -Annals Fharm fr. **26**, nr.6 1968, p.421.
15. GOENECHEA, S., J.Chromatogr. **38**,nr.1, 1968, p.145.
16. CICRI, U.R., J.Pharm.Sci., **58**, nr.12, 1969, p.1532.
17. KOSHY, K.T., J.Pharm.Sci., **56**, nr.9, 1967, p.1117
18. BACHRATA.M., Cslka Farm, **18**, nr.1, 1969, p.18
19. PFANDL, A., Dt. Apoth.Ztg, **108**, nr.17, 1968, p.568
20. POGACAR, P., J.Chromat. **29**, nr.1, 1967, p.287.
21. TATRAI, O. şi MÜHLEMANN.H., - Pharm.Acta Helv., **43**, nr.8, 1968, p.465.
22. NAOBUMI, OI. şi JNOBA, E, J.Pharm. Soc. Japan , **87**, nr. 6, 1967, p.743.
23. LASZLO, V., Acta Pharm. Hung., **37**, nr.3, 1967, p.121.
24. DECHENE, E., J.Pharm.Pharmac., **21**, nr.10, 1969, p.678.
25. VUKCENIC - KOVACENIC, V., Bull. Scient. Cons. Acad. RSF Jugosl., A., **13**, nr. 9-10, 1968, p.306.
26. SCHMIDT, F., Pharm. Ztg.Berl., **114**, nr.42, 1969, p.1523.
27. SARSUNOVA, H., Cslka Farm., **15**, nr.19, 1956, p.474.
28. DECHENE, R., B., J.Pharm. Pharmac., **21**, nr.10, 1969, p.678.
29. MARTIN, G.E. şi SWINEHART, J.S., Analyt.Chem, **38**, nr. 12, 1966, p.1789.
30. GUYOT, A., Bull. Soc. Pharm. Lille, nr.2, 1968, p.87.
31. JEANIN, C şi VERAIN, A., J.Pharm.Belg., **24**, nr.5-6, 1969, p.227.
32. GLADISHEV, P.P., Referat Zh.Khim. , **24**, 19 GD, 1969, Abstr. 24G216.
33. SAFARIK, L., Cslka-Farm, **15**, nr.7, 1966, p.360.
34. JARZEBINSKI, J., CISZEWSKA - JEDRASIK, M. şi MANK, U., Acta Polon Pharm., **40**, nr.4, 1983, p.413.
35. HADZIJA, B., şi MATTOCKS, A., Forensie Sci. Int., **23**, nr. 2-3, 1983, p.143.
36. GOCAN, S., şi URSU, E., Snd Univ, Babeş Bolyai, Ser. Chem.**24**, nr.2, 1979, p.55.
37. KARAWAYA, M., DIAB, A.M. şi SWELEN, N.Z., Anal. Lett., **17**, nr.B1, 1984, p.77.
38. CHICHIRO, V., DANYANOVA, L. şi SURANOVA, A., Farmatsiya, **28**, nr.4, 1978, p.1.
39. HALIM, A.F., Pharmazie, **36**, nr.2, 1981, p.157.
40. MATSUMATO, K., TATEISHI, R. şi OSOJIMA, J., Kyushu Daigaku Nagakubu Gakugei Zasshi, **32**, nr.4, 1978, p.153.
41. DIMITROVA, B. şi BUDENSKI, O., Pharmatsiya, **28**, nr.4, 1978, p.4

Intrat în redacţie : 18 IX 1990

Scurte comunicări

NICOLAE IUTEŞ - PETRESCU, ALEXANDRU PLATON, TEODORA IUTEŞ - PETRESCU

Comportamentul reologic al unor reziduuri petroliere

Majoritatea produselor petroliere sînt considerate fluide newtoniene. Reziduurile petroliere, a căror distribuţie pe clase de hidrocarburi este prezentată în tabelul 1, ale căror molecule şi asociaţii moleculare suferă în timpul solicitărilor procese de orientare, de deformare sau destructurare [1,2], sînt fluide nenewtoniene.

Viscozitatea acestor reziduuri petroliere este dependentă de temperatura la care se produce curgerea prin forfecare, de intensitatea şi durata solicitărilor, la care sînt supuse. Reogramele reziduurilor petroliere studiate prezintă bucle de histerezis [3], curba de încărcare (la creşterea vitezei de forfecare) situîndu-se deasupra curbei de descărcare (fig. 1), evidenţiind manifestarea tixotropă specifică substanţelor, care-şi micşorează viscozitatea , aria buclei de hieterezis în timpul solicitării la curgere prin forfecare fiind o măsură a tixotropiei fluidului.

Structura internă a reziduurilor petroliere este afectată de tensiunea de forfecare datorită curgerii, viteza de destrucţie fiind mai mare decît viteza de refacere datorată agitaţiei termice [4]. Deci, astfel de fluide lăsate să curgă la viteze mici sau în repaus după forfecare, evidenţiază refacerea structurii după timpul de relaxare t_r (conform fig. 2 ,3 şi 4). Deoarece turaţia cilindrului interior al viscozimetrului tip RHEOTEST, cu care s-au făcut măsurătorile, este constantă în timpul determinărilor experimentale, valorile obţinute pentru viscozitatea dinamică η sînt direct proporţionale cu tensiunea de forfecare τ , astfel că pe aceeaşi axă se pot reprezenta atît viscozitatea cît şi tensiunea de forfecare cu unităţile de măsură corespunzătoare. Se constată că raportul viteză de destructurare-viteză de restructurare este dependent de:

- compoziţia şi structura reziduului petrolier;
- temperatura la care se produce forfecarea la curgere;
- viteza de forfecare la care este supus fluidul;
- durata totală a forfecării.

Fiz. NICOLAE IUTEŞ-PETRESCU şi dr. ing. ALEXANDRU PLATON, Institutul de Cercetare pentru Rafinării şi Petrochimie-Ploieşti
Fiz. TEODORA IUTEŞ-PETRESCU, Liceul "NICHITA STĂNESCU"-Ploieşti

Tabelul 1
COMPOZIŢIA UNOR REZIDUURI PETROLIERE

Hidrocarburi / Reziduu Petrolier	Saturate, %	Aromate, %	Policondensate, %	Asfaltene, %	Pierderi %
CC nesulfuros	9	6	74	9	2
Amestec extracte naftenice	12	49	30	9	-
Păcură parafinoasă	2 5	24	23	28	-

Reprezentarea grafică a dependenţei viscozităţii dinamice de logaritmul timpului de forfecare evidenţiază zona în care viscozitatea scade ca urmare a modificării structurii reziduurilor, graficul fiind un segment de dreaptă, ce nu trece prin origine şi de pantă:

$$m = \Delta\eta/\Delta \ln t_f \qquad (1)$$

unde m este un coeficient de destructurare tixotropă, iar zona cu viscozitatea dinamică constantă corespunde unei structuri de echilibru în timpul forfecării. Se constată că panta m este dependentă de timpul total de forfecare pentru durate de relaxare identice la reziduul CC nesulfuros de la cracare catalitică, în care policondensatele sînt majoritare şi independentă de suma duratelor forfecării pentru reziduul păcură parafinoasă (tabelul 2).Refacerea quasitotală a structurii se realizează pentru durate de relaxare mai mari de 10 min (tabelul 3), iar refacerea parţială a structurii reziduurilor este evidenţiată de valorile pantei m din tabelul 3, pentru diferite durate de relaxare.

Experienţele au arătat că reziduurile petroliere studiate îşi refac structura, dacă sînt lăsate în repaus durate mai lungi de timp, de ordinul a 2 - 3 zile.

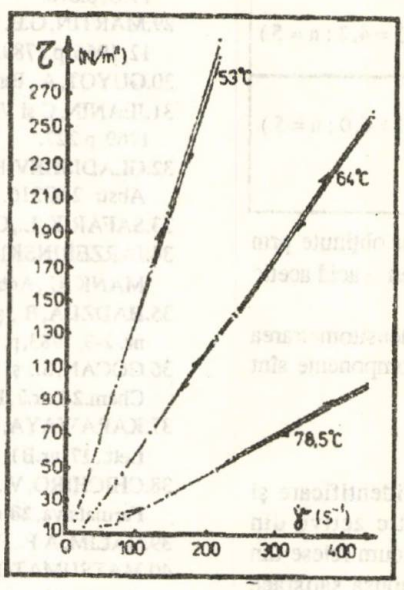


Fig. 1 Bucle de histerezis la diferite temperaturi ale reziduului păcură parafinoasă

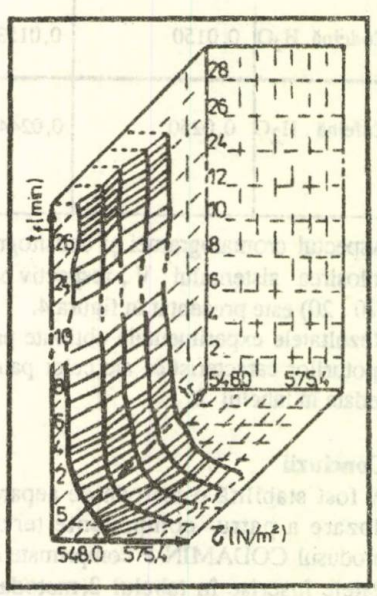


Fig.2 Dependenţa tensiunii de forfecare τ de timpul de forfecare t_f şi de timpul de relaxare t_r pentru reziduul CC nesulfuros la 72°C şi la viteza de forfecare 437,4s^{-1}

Tabelul 2

VALORI ALE COEFICIENTULUI DE DESTRUCTURARE TIXOTROPĂ m PENTRU ACELEAŞI DURATE DE RELAXARE

Reziduul	Temperatura, °C	Timp de relaxare anterior, min	*m*, P/ln s
CC nesulfuros	72	5	-0,1258
		5	-0,1320
		5	-0,1393
		5	-0,1405
Păcură parafinoasă	72	5	-0,0152
		5	-0,0159
		5	-0,0150

Tabelul 3

VALORI ALE COEFICIENTULUI DE DESTRUCTURARE TIXOTROPĂ m PENTRU DIFERITE TEMPERATURI ŞI DIFERITE DURATE DE RELAXARE

Reziduul	Temperatura, °C	Viteza de forfecare, s^{-1}	Timp de relaxare anterior, min	*m*, P/ln s
Amestec extract naftenice	51,5	145,8	48	-0,263
			10	-0,260
			10	-0,259
			5	-0,200
			1	-0,065
			1	-0,060
Păcură parafinoasă	51,5	437,4	15	-0,153
			10	-0,144
			5	-0,126
			1	-0,084
Amestec extract naftenice	62	437,4	4200	-0,150
			30	-0,152
			10	-0,149
			10	-0,156
			5	-0,135
			5	-0,133
			1	-0,070

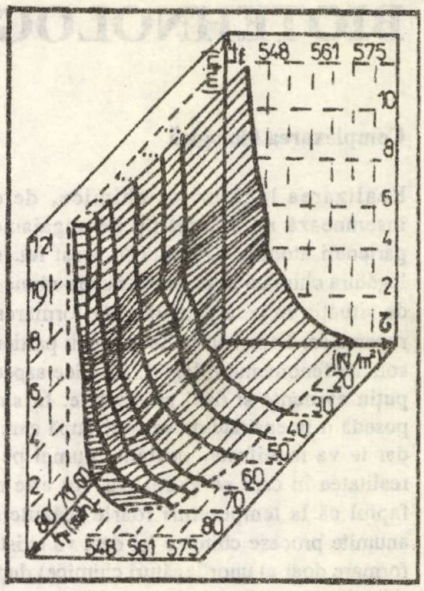


Fig. 3 Dependenţa tensiunii de forfecare τ de timpul de forfecare t_f la diferite durate de relaxare t_r pentru reziduul amestec extracte naftenice la 62°C la viteza de forfecare 437,4 s^{-1}

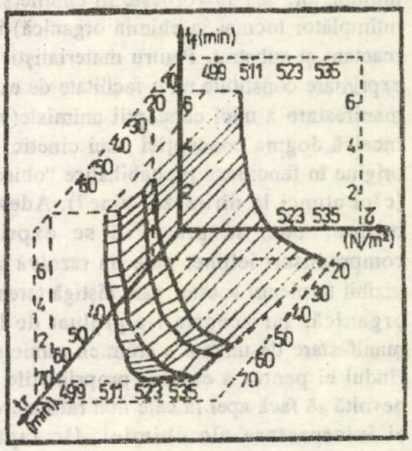


Fig. 4 Dependenţa tensiunii de forfecare τ de timpul de forfecare t_f la diferite durate de relaxare t_r pentru reziduul păcură parafinoasă la temperatura de 51,5 °C şi viteza de forfecare 437,4 s^{-1}

Bibliografie

1. SUCIU, C.G., şi TUNESCU, R.C., Ingineria prelucrării hidrocarburilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973
2. JINESCU, V.V., Studii şi cercetări de chimie, **21**, nr. 8, 1973
3. TZVETKOV, V.N., ESKIN, V.E., S.IA., Structura macromolecul v rastvorah, Ed. "Nauka" Moscova, 1964
4. TUDOSE, R.Z., ASANDEI, N. şi LUNGU, M. şi alţii, Reologia compuşilor macromoleculari, Ed. Tehnică Bucureşti, 1983

Intrat în redacţie: 15XI 1991

Complexarea biologică

Realizarea legăturilor chimice, de orice fel ar fi ele, înseamnează un anumit tip de angajament electronic a doi parteneri atomici. Definită în acest fel, strict,(şi schematic), legătura chimică ar părea că nu are nimic particular, indiferent de situaţia în care ar fi plasată formarea, transformarea sau ruperea sa. Totuşi anumite domenii particulare ale realităţii vor solicita fenomenului legării chimice aspecte mai mult sau mai puţin evidente şi deci previzibile. In sine, legătura chimică posedă o imensitate de sensuri după care s-ar putea dezvolta, dar le va manifesta, desigur, numai pe acelea solicitate de realitatea în care se va realiza. Nu este nimic surprinzător în faptul că la temperaturi foarte scăzute sunt posibile numai anumite procese chimice (şi deci va exista regimul propriu de formare doar al unor legături chimice) după cum la temperaturi ridicate, cu totul alte procese chimice se pot desfăşura (şi deci alte legături chimice vor apare). Cu atît mai puţin va putea surprinde ideea că în domeniul proceselor vieţii, adică în biochimie legătura chimică, în mod expres cea complexă (adică strict vorbind covalent coordinativă) va avea manifestări absolut caracteristice, care nu se vor regăsi în nici un alt domeniu chimic. Intr-un mod, care desigur nu este cu totul întîmplător, azi se vorbeşte în chimie(şi de asemenea tot nu întîmplător tocmai în chimia organică) în primul rînd despre reactant şi substrat. Pentru materialiştii vulgari, acest fel de exprimare constituie nu o facilitate de exprimare, ci un act de manifestare a unei concepţii animiste(vai ce oroare !), care încalcă dogma concepţiei unei cinetici "oarbe" cu evidentă origine în fenomene probabilistice "obiective" şi nu "dirijate" (căci atunci le dirijează, cine?). Adevărul este desigur la mijloc, cum le place să se exprime amatorilor de compromisuri ieftine, care nu rezolvă nimic. Totuşi în mod vizibil termenul acesta, care cîştigă teren, provine din chimia organică, iar aceasta l-a preluat de la biochimie(încă o manifestare de unitate a chimiei; nimic surprinzător), care la rîndul ei pentru a explica proprietăţile biosistemelor a fost nevoită să facă apel la cele mai rafinate valenţe de cunoaştere şi interpretare ale chimiei. De fapt, termenul este o recunoaştere indirectă a faptului că celor doi parteneri de reacţie le revin roluri diferite în sensul că există un partener activ (reactantul) şi unul pasiv (substratul). La modul chimic, cel mai general, acest lucru nu are nimic surprinzător, fiind normal ca cei doi parteneri să difere prin reactivitate şi deci celui mai reactiv să-i revină iniţierea procesului (adică iniţiativa). Surprinzător este însă faptul că acest punct de vedere îşi găseşte atît de tîrziu rolul cuvenit în concepţia chimică şi mai ales că sub presiunea faptelor experimentale şi nu a unui impuls conceptual anticipativ. Cealaltă latură a paradoxului este că acest punct de vedere îmbracă forma unei consecinţe a unui proces evolutiv, căci este normal să se considere că în sensul chimie minerală-chimie organică-biochimie are loc o creştere a gradului de complicare structurală a compuşilor. Prin urmare în acest sens reactivitatea chimică se confruntă tot mai mult cu un labirint de posibilităţi şi deci numai o dezvoltare selectivă a sa(chiar dacă admiţînd că fără obiect, din considerente de comoditate) rămîne soluţia realizării unui anumit proces. Cu alte cuvinte, apar atît de multe reacţii "secundare" echiprobabile în raport cu cea principală, încît apariţia unui foarte puternic criteriu ordonator se impune cu necesitate. Apariţia sa are semnificaţia manifestării decise şi foarte vizibile a unei noi coordonate-cea informaţională. In treacăt fie spus în sensul menţionat(chimie minerală-chimie organică-biochimie) se poate vorbi de fapt de un sens de evoluţie al materiei pe al cărui parcurs, cel puţin la nivelul conceptual(reflectat în mentalitatea noastră) se manifestă o evoluţie a legăturii chimice ca realitate (fenomen) şi concept. Revenind la cuplul reactant-substrat se poate recunoaşte în el cazul mai general al perechii donor-acceptor(agresor-victimă odată ce vorbim şi despre spolierea de electroni), care este răspunzătoare în mod specific de formarea coordinaţiei, care conduce la procesul complexării. Indiferent însă care va fi tipul de complexare la care ar urma să se facă referire, se poate afirma fără pericol de a greşi, că fenomenul complexării, precum şi purtătorii săi materiali compuşii complecşi constituie o realitate a biosistemelor de o frecvenţă mult superioară sistemelor minerale sau organice abiotice. O asemenea frecvenţă nu are nimic întîmplător, ci este expresia rolului important pe care complexarea îl joacă în procesele vieţii. In anumite situaţii prezenţa compusului complex este de natură să explice fenomenul în cadrul căruia se manifestă. Acestea sunt situaţii fericite, însă din păcate nu toate situaţiile sunt de acest tip. Există şi situaţii în care complexul nici măcar nu a putut fi izolat, dar în mod logic fără el problema pur şi simplu nu are sens. Există de asemenea şi situaţii în care apar chiar compuşi mai deosebiţi, cum ar fi cei din clasa complecşilor cu transfer de sarcină, de tipul chinhidronelor. In prezent este interesant de observat că unul şi acelaşi organism (cum este cazul fungului Gliocladium roseum L.) sintetizează şi compusul chinonic (Q), respectiv gliorosina (I), de culoare albă, dar şi compusul chinhidronic(HQ.Q), respectiv rubo-gliocladina (II), format din respectiva chinonă şi hidrochinona (HQ) corespunzătoare, aşa cum reiese din figura 1.

Prezentarea acestui exemplu al complecşilor naturali cu transfer de sarcină ar putea să pară curios, dar este de reţinut că de fapt nici nu putea fi ocolit deoarece, în fond aceşti compuşi reprezintă o coordinare într-o stare foarte incipientă, deoarece este cunoscut faptul că un compus chinhidronic se formează cu participarea unui donor de e^- (adică HQ) şi a unui acceptor de e^- (adică Q). Partea interesantă a fenomenului o constituie simetria sa, cele două structuri: benzoidă(HQ) şi chinoidă (Q) fiind foarte înrudite, adică interconvertibile prin cedare sau acceptare de H(în realitate nu hidrogenul, ci electronii fac diferenţa majoră dintre cei doi fraţi: bogatul şi săracul-în electroni).

Revenind în cazul perechii de compuşi prezentaţi ar mai fi de reţinut faptul că în structura lor de bază există unele elemente speciale:

a) In cazul ambilor compuşi există două axe: unul de simetrie (Sm) şi unul de asimetrie(ASm), figurate prin linii punctate în figura 1. Axul Sm se situează pe linia celor doi atomi de

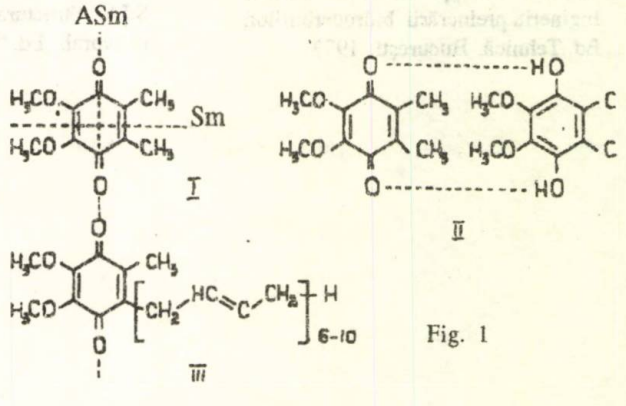


Fig. 1

oxigen chinonici;

b) Compuşii sînt practic saturaţi cu grupări CH_3 - cele mai respingătoare de electroni dintre grupările alchilice;

c) Repartiţia grupelor CH_3 este simetrică faţă de axul Sm şi asimetrică faţă de axul ASm, fiind distribuiţi doi la nucleu(pe aceeaşi parte) şi doi ca substituenţi ai atomilor de oxigen (aceştia ar putea fi consideraţi metili anti-o-chinonici)

d) Ţinînd seama de efectele electronice se poate observa, de asemenea, o distribuţie simetrică a lor faţă de axul Sm. Dintre cele două legături duble C=C ale structurii chinonice aceea dintre grupele -O-CH_3 va fi slăbită (la dehidrogenare ea chiar rupîndu-se în favoarea formării celor două care vor genera starea aromatică);

e) La atomii de H fenolici ai HQ vor fi posibile două tipuri de L_H(legături de hidrogen): una spre oxigenul chinonic (deci intermoleculară) şi una spre atomul de oxigen metoxilic din poziţia orto(deci intramoleculară). Teoretic, între cele două tipuri de L_H ar putea apare la un monent dat o anumită concurenţă;

f) In cazul ambilor compuşi, dar în mod special în cazul HQ, este vizibilă pentru structura benzoică o puternică asimetrizare existînd o zonă extinsă(4 atomi ai ciclului) din care atomii de O tind să extragă electronii, precum şi o zonă restrînsă (2 atomi ai ciclului, deci de două ori mai mică) în care cele două grupe CH_3 tind să împingă electronii;

g) Trecerea la starea benzoidă atrage după sine reducerea(de la 2 la 1) a numărului de legături duble între atomii de carbon substituiţi identic. In cazul laturii metilice legătura dublă cu orto substituţie identică se menţine, în timp ce în cazul laturii metoxilice orto substituţia identică determină ruperea legăturii duble. In acest sens formarea compusului Q.HQ poate fi un pas pe calea stabilizării;

h) In fine, considerînd acest model de "metilare" s-ar impune observaţia că el nu este cu totul lipsit de similitudine în structura compuşilor, care participă la formarea biosistemelor şi chiar conduce la concluzia că ar fi vorba, dacă nu de o coenzimă, cel puţin de un strămoş al ei, sau mai exact vorbind ne aflăm în faţa unei fosile chimice. Afirmăm deci că gliorosina(I) este strămoşul unora dintre coenzimele Q(III), şi anume este vorba de cele 5,6 dimetoxilate [1]. Din consideraţiuni de spaţiu se renunţă la un comentariu exhaustiv, în care coeziunea Q_{245} şi vitaminele K ar fi ceilalţi termeni ai unui studiu comparativ. De altfel pentru ilustrarea celor susţinute figura 1 este suficientă. In fine ţinînd seama de dispunerea alternativă a moleculelor de Q în raport cu cele de HQ în stare cristalină, ar părea probabilă o plasare cu partea metilică vis-a-vis de partea metoxilică. Ar avea un asemenea aranjament oare, vreo contribuţie la procesele implicate în exercitarea rolului fiziologic al acestor compuşi? Probabil că da. Totuşi complecşii cu transfer de sarcină(şi în structura biosistemelor intră numeroşi asemenea compuşi) reprezintă numai un aspect al complexării biologice şi care în prezent încă nu îşi poate face înţeleasă pe deplin importanţa, printre altele şi pentru motivul că, de regulă, au o anumită labilitate(destul de pronunţată). Complexarea cea mai caracteristică, de fapt clasică, rămîne complexarea cationilor metalici. Ea face obiectul de studiu al chimiei coordinative sau a complecşilor, şi din punctul de vedere al chimiei clasice este destul de bine cunoscută şi descrisă pînă la nivel remarcabil de amănunţire. In cadrul structurii biosistemelor acest fel de complexare este foarte intens practicată şi numărul situaţiilor componente, în care ea are efecte fiziologice determinante, este în continuă creştere. Ceva mai mult, în unele domenii mai practice ale studierii comportării biosistemelor, cum ar fi medicina, s-a ajuns la valorificarea practică a acestui fenomen. Este vorba de formarea complecşilor chelatici, folosind ca mijloc de tratament agenţi complexanţi (chelatori) notorii. S-a instituit în acest fel o valoroasă metodă terapeutică: chelatoterapia, care, din fericire, constituie totodată şi o prioritate mondială absolută, a unui român, în tratamentul unui grup foarte voluminos de viroze cu consecinţe dintre cele mai grave asupra stării de sănătate a omului [2]. Din păcate odată cu dispariţia descoperitorului, tratamentul a fost abandonat cu generozitate, iar cercetarea mecanismului biochimic a fost eliminată din cadrul ariei de interes a cercetării medicale. Interesul teoretic major al acestei direcţii de cercetare(care poate oricînd să facă cinste biotehnologiei ca ştiinţă) constă în aceea că se plasează în imediata vecinătate a fiziologiei ADN(ARN), fie el şi viral, astfel încît chestiuni legate de apariţia vieţii, a compartimentului informaţional, şi-ar putea afla pe această cale măcar unele răspunsuri. Pînă a ajunge însă la exploatarea unor asemenea circumstanţe particulare de cercetare, problema complexării poate fi privită din punctul de vedere al potenţialului complexoformativ al unor elemente structurale fundamentale pentru edificarea biosistemelor. Aceştia sînt compuşi micromoleculari cu rol structural. Se poate observa că există elemente structurale, care au potenţial complexo-formator cum ar fi: aminoacizii, zaharurile, fosfozaharurile, bazele nucleice(purinice şi pirimidinice) etc., după cum există compuşi a căror raţiune de a fi este tocmai procesul complexării(fără de care rolul lor fiziologic nu ar putea exista). Aceşti compuşi concepuţi "ab initio" ca agenţi de complexare traduc o recunoaştere a importanţei actului complexării de către biosistem. Existenţa acestor compuşi nu mai poate fi considerată ca un accident sau ca o coincidenţă ci, din contră, ca rezultatul unui proces dirijat şi cu o finalitate bine stabilită. In această categorie de complecşi "intenţionaţi" intră cei porfirinici(hemici, cobirinici, clorofilieni), sau cei ai antibioticelor macrolidice. Există însă între aceste două grupe, de exemple, o deosebire foarte pronunţată, care este de natură să furnizeze unele precizări asupra felului în care este utilizat fenomenul complexării în structura şi funcţionarea biosistemelor. Această diferenţă s-ar putea rezuma în noţiunea cheie de model. In cazul porfirinelor, aşa cum se arată în altă parte [3], modelul structural al moleculei nu este imaginat "ex nihilo" de către biosistem. Din contră, structura porfirinică preexistă în natură, chiar înainte de apariţia vieţii şi continuă să se formeze în mod abiogen şi azi. Pentru a fi imaginată de către biosistem, structura porfirinică ar fi trebuit construită pornind de la cationul central (de fapt de la acea proprietate a cationului central pe care complexul porfirinic ar fi trebuit să o separe de celelalte proprietăţi ale cationului şi să o amplifice pînă la nivelul cerut de necesităţile funcţionale solicitate de biosistem). Acest fel de construcţie a ligandului ar fi urmat calea unei sinteze simetrice (în oglindă), realizînd un complementarism structural inscriptibil, de fapt, în aplicarea principiului biomimetismului. Dacă se porneşte de la cunoştinţele actuale şi se consideră numărul mare de complecşi metalici de tip porfirinic, ce au roluri fiziologice proeminente, ar urma că un asemenea model ar fi condus la un mare număr de creaţii paralele, care ar fi diferit numai prin etapa lor finală. După care, eventual, ar fi urmat o etapă de analiză cu elaborarea unui model unic de sinteză. Destul de puţin probabil. Această creaţie "ab initio" a sistemului porfirinic, excluzînd faptul material al existenţei sale, ar fi destul de ilogică şi ar corespunde unui refuz al biosistemelor de a acumula o informaţie deja existentă.

Chiar dacă ar fi existat în biosisteme o asemenea tendinţă, ea nu ar fi putut rezista la infinit presiunii informaţionale a

realităţii. O a doua posibilitate (şi pe aceasta o considerăm cea reală) ar fi fost ca biosistemele să supravegheze, de la început, toate structurile organice, cu care vin în contact, şi, la momentul potrivit să-şi selecteze elementele convenabile. Probabil, că în cazul de faţă, prin momentul potrivit trebuie să se înţeleagă momentul, în care biosistemele au atins un asemenea potenţial informaţional, încît se putea înţelege şi mai ales interpreta structura porfirinică, în acord cu propriile cerinţe fiziologice. Complexarea pofirinică a unui număr mare de cationi Mg^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+3}, Mn^{+2}, V^{+3}, etc nu putea constitui, în sine, o problemă. Proprietăţile complexului rezultat nu ar fi putut să varieze însă foarte mult pentru o structură unică şi extrem de simplă. Obţinerea unor efecte speciale nu puteau fi obţinute decît prin dirijarea unor valenţe sau prin modificarea caracterului unora dintre ele. Acest lucru nu se putea realiza, în principiu, decît acţionînd în sensul a ceea ce chimia coordinativă numeşte efectul cîmpului ligandului. Existau numai două direcţii şi ambele au fost practicate de biosisteme; prima se referea la însăşi structura porfirinică (pe care biosistemele au diversificat-o suficient; hem, clorofile, cobirine etc.), iar cea de a doua se referea la substituenţii nucleului porfirinic (unde există de asemenea o diversitate suficient de extinsă şi evidentă). Este foarte important de reţinut faptul că în ambele situaţii (nucleul şi substituenţii), biosistemele au operat modificări ample al căror caracter dirijat este în afara oricăror îndoieli. In privinţa nucleului aromatic este suficient să se reţină faptul că, pentru nucleul hemic, biosistemele au manifestat o intenţie desimetrizantă, categorică, exprimată printr-o etapă enzimatică foarte laborioasă prin care inelul pirolic IV este rotit în jurul axei cu 180°C. Acest proces asimetrizant este categoric contrar tendinţei "naturale" de sinteză a unui compus cu simetrie de rotaţie (de tip zvastică), căci este binecunoscut faptul că "in vitro" condensarea a patru unităţi pirolice conduce la o porfirină cu simetrie de tip zvastică. Biosistemul a respins această structură. Şi a făcut-o desigur, în temeiul proprietăţilor complexului rezultat din această sinteză. Raţiunile chimice mai fine ale acestei alegeri ar putea să nu fie încă foarte vizibile. Fiziologic însă, lucrurile sunt clare: hemoglobina cu hem de tip zvastică este patologică. In cazul clorofilei se face chiar un pas în plus, nucleului porfirinic i se atacă aromaticitatea prin hidrogenare la unul dintre ciclurile pirolice (tot ciclul IV). Iar la nivelul substituenţilor, transformarea este încă mult mai amplă. Aceştia generează o nouă structură pentaciclică ataşată la (condensată cu) structura porfirinică, iar la nivelul ciclului pirolic IV se produce ataşarea unui radical alifatic foarte mare, radicalul fitil.

Cazul structurilor cobirinice este încă şi mai relevant sub raportul "destrucţiei" modelului porfirinic. De fapt, deşi se recunoaşte derivarea din structura porfirinică şi cu toate că multe trăsături ale procesului de biosinteză al cobirinelor amintesc, uneori, pînă la identitate, pe cele ale porfirinelor, se foloseşte un termen special (cobirine), prin care se recunoaşte şi se subliniază amploarea diferenţelor. In cazul cobirinelor starea aromatică este cu totul particulară, ea fiind de-a dreptul de neconceput în absenţa cationului. Substituţia şi în acest caz este atît de caracteristică, încît discutarea ei este ea în sine, o problemă aparte (şi încă una dintre cele mai delicate). In cazul cobirinelor survine de asemenea şi o foarte particulară dirijare a valenţelor, procesul complexării fiind poate cel mai particular din cîte se cunosc în biosisteme. Este remarcabil faptul că în cazul cobirinelor se întîlneşte cel mai amplu grad de modificare a megaciclului, cea mai particulară substituţie(parcă cele două procese ar fi complementare) şi cea mai evidentă şi particulară orientare valenţială pentru cationul central(care atinge totodată şi gradul maxim de implicare în aromatismul compusului). Faptul nu poate fi întîmplător, toţi aceşti factori concurează spre un efect unic şi unitar, pe care altfel nu l-ar fi putut realiza. Dar aceste multiple coincidenţe constituie în acelaşi timp şi o dovadă a caracterului selectiv, dirijat spre o finalitate pe care biosistemul o urmăreşte cu tenacitate. Din punct de vedere informaţional poate că ar fi ilustrativ să se considere numărul şi felul noţiunilor, care ar descrie nu procesul biosintezei(care oricum mai are şi laturi încă necunoscute), ci chiar numai structura. Ar fi un exerciţiu fructuos din punct de vedere al consecinţelor în planul cunoaşterii. Considerînd lucrurile în mod retrospectiv în seria structurilor hemice-clorofiline-cobirinice se poate observa că este vorba de un evident proces evolutiv, care se va putea pune în valoare şi la nivelul interpretării valenţiale de către biosistem.

Dacă se va considera, pentru început, cazul magneziului în clorofile se vor putea face următoarele observaţii:

a)magneziul (cationic) face parte din categoria cationilor (sau elementelor) cu deficit global de sarcină(electroni), de unde şi disponibilitatea sa pentru legături, prin care să încerce suplinirea acestui deficit; b) pentru magneziu compuşii în care să manifeste legături coordinative bine definite nu se descriu în mod cert c) în clorofilă magneziu manifestă un curios tip de tetravalenţă deoarece bivalenţa lui îl îndreptăţeşte la 2 legături. El are 4. Chiar dacă două ar fi de alt tip(donor N-acceptor Mg) se poate observa că Mg este pus în situaţia obligatorie de a accepta asemenea legături strict dirijate spaţial şi, ceva mai mult, nu este posibilă separarea celor două tipuri de legături, cele 4 avînd un caracter intermediar: două ca în azoturi şi două "covalent-coordinative", aşa cum nu suntem obişnuiţi la Mg). In orice caz reprezentarea grafică a formulei clorofilei creează probleme din punctul de vedere al statutului valenţial al magneziului. Această situaţie nu se întîlneşte în nici un alt compus al magneziului, şi este încă o dată demn de subliniat că această problemă a fost propusă reflexiei noastre tocmai de către biosistem. Dacă, la un moment dat, s-ar considera că individualizate cele două tipuri de legături ale Mg cu cei 4 atomi de azot, atunci s-ar ajunge la constatarea paradoxală că în două direcţii Mg expulzează electroni, iar din celelalte două absoarbe electroni. Ţinînd seama de geometria moleculei, ca poziţie a atomilor de azot, această situaţie ar putea fi descrisă ca în figura 2, unde se prezintă schematic prin săgeţi fluxul de electroni şi poziţiile magneziului şi ale azotului.

Aşa cum se observă, cele 2 tipuri de legătură au numai două posibilităţi de distribuţie: simetrică(a) şi asimetrică(b). Dacă

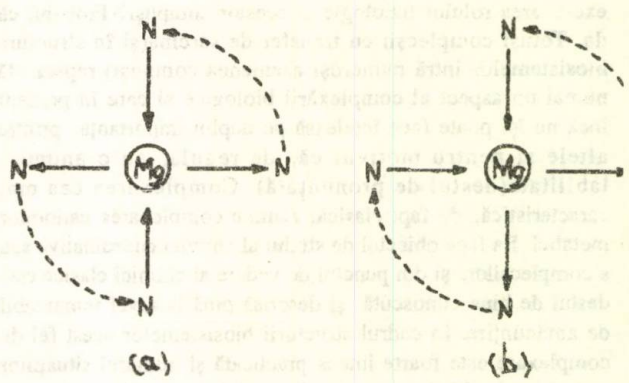


Fig. 2

aceasta din urmă este într-o anumită corelaţie cu asimetria generală a moleculei porfirinice este o altă chestiune. Presupunem că da. In cazul celor două tipuri de legături(reprezentate ca săgeţi drepte)se definesc două direcţii de circulaţie a electronilor. Aceste direcţii conduc spre zonele periferice ale sistemului porfirinic, unde probabil se închid(săgeţile punctate). Cele 2 "cicluri" astfel definite au ca punct comun atomul de Mg şi au sensuri contrare(echilibrîndu-se într-un anumit fel). In cazul b, cele două cicluri au un punct comun în atomul de Mg şi de asemenea şi sensul fluxului electronic ar fi acelaşi.Cu alte cuvinte ar fi un singur flux de forma aproximativă(aşa cum este reprezentată în figura 2) a cifrei 8. Faptul că în mod fizic cele 4 legături au poziţiile egale şi că nu se poate separa caracterul lor(electrovalenţă, covalenţă etc.) face posibilă ideea că este vorba de un caracter hibrid al acestor legături şi deci că ele fiind interconvertibile ideea circulaţiei electronilor după unul din modelele prezentate nu poate fi exclusă(chiar dacă ar putea fi exprimată şi altfel). Oricum despre zone distincte de mobilitate(legare) şi densitate(frecventă la un moment dat într-un anumit spaţiu) a electronilor se poate vorbi în această situaţie fără a greşi. In fine, o ultimă remarcă: în cazul "coordinării" magneziului procesul se menţine în cadrul unei desfăşurări bidimensionale (în plan) spre deosebire de cazurile hemice şi cobirinice, deşi hexacoordinaţia octaedrică este caracteristică majorităţii complecşilor magneziului [4].

Poate fi şi acesta un indiciu că fenomenul se plasează, pentru biosisteme, la începuturile folosirii complexării. In ceea ce priveşte magneziul, acesta în calitatea sa de element cu deficit global de sarcină(nenominalizat, nedistribuit preferenţial în spaţiu) nu-şi va putea impune ligandului anumite pretenţii(poziţii disponibile), ci din contră va accepta soluţiile structurale pe care acesta i le va impune. Element tînăr, cu structură electronică mai puţin diferenţiată(individualizată), magneziul va avea disponibilităţi mult mai mari de a accepta ceea ce propune ligandul. Acest compromis nu se va mai putea realiza cu un element mai complicat(cum ar fi de exemplu Mn, Fe, Co, Ni, Cu etc). Situaţia este deci unică şi totodată cea mai simplă cu putinţă în cazul derivaţilor porfirinici naturali. In privinţa derivaţilor porfirinici structura porfirinică cea mai caracteristică revine compuşilor hemici(în sensul strict de pigmenţi sangvini) peroxidazelor şi catalazelor, deoarece în toate situaţiile structura megaciclului nu este cu nimic afectată în privinţa scheletului, nici a nivelului de reducere. Acest fapt constituie, dintr-un anumit punct de vedere, un adevărat noroc, deoarece este simplificată foarte mult problema înţelegerii stării aromatice a acestui tip de porfirine. Aşa cum a mai fost arătat, manifestarea aromaticităţii porfirinice a hemului este posibilă numai dacă nu se consideră un număr de legături duble. Cum structura este aromatică, rezultă că cele 4 legături duble au fost excluse. Asemenea alegere nu era posibilă dacă un proces hidrogenant desfiinţa legăturile în cauză. Se pot face deci următoarele observaţii;a) molecula porfirinică are un caracter aromatic atît formal cît şi manifestat în comportarea chimică; b) molecula porfirinică nu este de tip zvastică; c) cationul central este un cation cu deficit nominal de sarcină (fiind un element din prima serie; d) complexarea devine tridimensională, ea distribuind valenţele după modelul caracteristic fierului;e) ligandul acceptă simetria de coordinare caracteristică metalului şi deci nu îi impune el o anumită coordinare proprie. Totuşi acestor observaţii trebuie să li se aducă o anumită completare. Ele sunt valabile strict pentru complexul pofirinic al fierului, iar acesta reprezintă, ca să spunem aşa, un cap de evoluţie în privinţa, cel puţin, a pigmenţilor respiratori. Situaţia este puţin alta dacă se va considera cazul unor hemoglobine(fiziologice) în care cationul central este Mn, Cu, V etc. Astfel din punct de vedere al tipului de complexare pentru cupru cel mai caracteristic rămîne tipul plan pătratic, iar pentru mangan hexacoordinarea nu este fenomenul cel mai caracteristic. Complecşii vanadiului ca şi ai manganului au o existenţă limitată la domeniul valenţelor inferioare, unde cifra de coordinaţie este, pentru ei, mai redusă. Toţi trei cationii se caracterizează prin variaţii frecvente ale valenţei, doi dintre ei fiind adevăraţi cameleoni chimici, (V şi Mn), în timp ce al treilea, (Cu), îşi datorează începutul carierei de pigment respirator în zona compuşilor proteici, fără parte prostetică (hemocianine), unde realizează rolul fiziologic tocmai prin variaţia valenţei $Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{+2}$. Este interesant că, în acest ultim caz, există în hemocianine o populaţie de cationi Cu^{+} şi una de Cu^{+2}, care se transformă reciproc una în alta. Distribuţia spaţială a acestor populaţii în raport cu matricea proteică este o chestiune deosebit de interesantă, după cum apariţia părţii prostetice porfirinice reduce prezenţa cuprului la un singur atom şi totodată determină separaţia fizică a acestuia de masa proteică a moleculei. In această situaţie ligandul impune în mod rigid o anumită coordinaţie pe care cationul o practică fiind eliberat de sarcina de a şi-o asigura prin impunerea către o structură proteică. Desigur pentru cupru formarea complexului proteic din hemocianină se afla în mod permanent sub ameninţarea şi a unei legări nespecifice (de tip biuretic). Această reacţie secundară concurentă, evident, ar fi limitat libertatea cuprului de a reacţiona ca fixator al oxigenului şi probabil că nici fixarea nu ar fi putut avea loc dirijat, în modul eficient din structura porfirinică. Dacă legarea secundară de tip biuretic este o presupunere sau o realitate, în schimb existenţa unei specificităţi de reacţie secundară a hemocianinei este incontestabilă. Aceasta are şi activitatea superoxidismutazică, care însă nu se întîlneşte la hemoglobina respectivă. In principiu orice reacţie secundară diminuează procesul principal, astfel încît restrîngerea unei funcţionări polienzimatice în favoarea unei specificităţi unice constituie un progres şi poate fi deci recunoscut ca un act cert de evoluţie, care valorifică, în mod precis, capacitatea urmărită fiziologic.

Bibliografie

1. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală, I, Ed. Acad. R.P.R., 1964
2. GRIGORESCU, Gh.D., Viaţa Medicală. 12, 1972
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim., Bucureşti, 43, nr.5-6, 1992, p.305
4. DRĂGULESCU, C. şi PETROVICI, E., Chimia structurală modernă. Chimia coordinaţiei 8, Ed. Acad. R.S.R, Bucureşti, 1977, p.308

M. ZAMFIR

Conjunctură economică

Necesarul de energie şi produse rafinate pe plan mondial

Într-un studiu realizat de James Margolis de la compania Keansburgo, New Jersey, S.U.A., se menţionează că ţiţeiul şi gazele naturale vor rămîne principalele resurse energetice, cel puţin pînă în anul 2030. Însă în timp ce ţiţeiul şi gazele naturale pentru materii prime petrochimice sînt din abundenţă, disponibilităţile şi preţurile fluctuante ale diferitelor tipuri de produse pe bază de ţiţei şi gaze naturale, impun în fiecare an noi instalaţii de cracare catalitică cu tehnologii perfecţionate, cu scopul de a putea avea libertatea de a alege dintr-o gamă largă de materii prime.

Tehnologiile dezvoltate în anii '80 au contribuit la extinderea forărilor orizontale şi la intensificarea recuperării ţiţeiului astfel încît se prevede ca rezervele sigure să crească în anii '90.

În perioada 1980-1990, producţia de ţiţei pe plan mondial a fost aproape aceeaşi, crescînd doar de la 59,3 mil.bbl/zi în 1980 la 59,5 mil.bbl/zi în 1989. Actualul studiu prevede ca această producţie să crească ajungînd în anul 2001 la 71,7 mil.bbl/zi.

Producţia de gaze de sondă uscate a crescut de la 53,1 tcf(trillion cubic feet) în 1980 la 70,8 tcf în 1990 şi se prevede să ajungă la 83,1 tcf în anul 2001. Producţia de gaze naturale lichefiate (GNL) a crescut de la 3,7 mil.bbl/zi în 1980 la 4,7 mil.bbl/zi în 1990, cu un nivel proiectat pentru anul 2001 de 5,8 mil.bbl/zi.GNL sînt hidrocarburi lichide din gaze naturale conţinînd în primul rînd etan, propan şi butan ca materii prime pentru rafinării.

Creşterea consumului de cărbune pe plan mondial în secolul XXI se va datora, în cea mai mare parte, expansiunii gazeificării şi cogenerării cărbunelui. Din ce în ce mai multe companii vor folosi aceste tehnologii.

Press Release, 1 iunie 1992, New York, S.U.A.

L.P.

Situaţia produselor obţinute în rafinării pe plan mondial

Produsele de distilare din păcură şi păcura reziduală, împreună însumează 46,8% din materia primă utilizată în rafinării pe plan mondial, în comparaţie cu 26,9% benzina, 10% produsele petrochimice şi 16,3% lubrifianţii, cocsul, asfaltul şi alte produse petroliere.

Capacităţile de producţie pe plan mondial pentru olefine se vor extinde între 1988 şi 1994 în vederea satisfacerii pieţelor din America de Nord, America de Sud, Europa şi ţările din zona Oceanului Pacific. Capacitatea de producţie a instalaţiilor de etilenă din America de Nord va creşte la aproximativ 20385 mii t/an în 1994, de la 17214 mii t/an în 1989. În perioada 1989-1994 vor intra în funcţiune, în Europa, noi instalaţii de etilenă cu o capacitate totală de 679500 t. În ţările din zona Oceanului Pacific se vor adăuga noi instalaţii de cracare catalitică, de produse petrochimice şi de polimeri; în aceste ţări şi în general în ţările din Asia, nafta este o materie primă preferată de mulţi producători.

Cuptoarele instalaţiilor de cracare, care se construiesc în prezent, vor putea utiliza fracţiuni uşoare şi grele de ţiţei, alte materii prime lichide, GNL şi gaze naturale (propan, butan şi etan).

În Coreea de Sud noile instalaţii de cracare, în prezent în construcţie sau planificate, vor mări capacitatea totală a instalaţiilor de etilenă la 2,673 mil.t/an în 1997. Sînt în construcţii noi instalaţii de cracare cu o capacitate de peste 500 mii t/an în Japonia, Malaezia, Filipine, Taiwan, R.P.Chineză, Australia, Italia, Spania, Olanda, Belgia, Norvegia, Germania, Franţa, Marea Britanie, Bulgaria, C.S.I., India, Arabia Saudită, Egipt, Iran, Irak; Argentina, Brazilia şi Venezuela, ca şi în America de Nord.

Principalele companii care contribuie la dezvoltările în perspectivă în anii'90 sînt: Air Products & Chemicals, Allied-Signal, Amoco Chemical, ARCO Chemicals, Chevron Chemical, Dow Chemical, Eastman Chemical Products, Exxon Chemical, Huntstman Chemical, Mobil Chemical, Phillips Petroleum, Quantum Chemical, Royal Dutch Shell şi Shell Chemical, Union Carbide Chemicals and Plastics şi Westlake Petrochemical. În Coreea de Sud se remarcă firmele: Daelim, Honam, Hyundai, Korean Petrochemical Ind., Lucky Petrochemical, Samsung şi Yukong. În Japonia, peste 12 producători includ : Mitsui, Mitsubishi Petrochemical, Sumitomo şi UBE Industries. În alte părţi pe plan mondial: Atochem, Montedison şi HIMONT, Eni Chem, BASF, Norsk Hydro, Veba Ol, BP Chemical, ICI Chemicals şi Polymers, SABIC, GAIL (Gas Authority of India Ltd) şi Formosa Plastics.

Raportul mai menţionează că noile capacităţi, care vor intra în funcţiune pînă la mijlocul anilor '90, vor acoperi cererea de materii prime necesare în producţia prevăzută pentru toate tipurile de polietilene, polipropilenă, stiren şi polimeri vinilici precum şi în producţia de oxid de etilenă, etilenglicol, etanol şi alcooli liniari. Noi capacităţi de propilenă vor fi necesare pentru producerea oxidului de propilenă/propilen glicol, izopropanol, butiraldehide, cumen şi acrilonitril.

Deşi capacitatea de rafinare se prevede să fie în echilibru cu cererea de materii prime pentru producţia de produse petrochimice şi polimeri, între 1995 şi 2001 sînt deja prevăzute pe plan mondial, deplasări de pieţe.

Press Release, 1 iunie 1992, New York, S.U.A.

L.P.

Cererea şi oferta de reniu pe plan mondial

La sfîrşitul anilor '80, după mai mult de 10 ani de cercetare şi dezvoltare, a fost pus la punct un aliaj conţinînd 3% reniu, drept catalizator de reformare, utilizat în zonele cu temperatură înaltă, în motoarele cu turbină cu gaz ale avioanelor. Utilizarea reniului în aceste aliaje îmbunătăţeşte performanţele motoarelor la temperatură înaltă şi conferă posibilitatea măririi temperaturii de funcţionare, în felul acesta îmbunătăţind eficienţa motoarelor.

Reniul pentru aceste "superaliaje" reprezintă în prezent segmentul de piaţă principal în cadrul cererii totale de reniu. Astfel în S.U.A. aceste superaliaje au reprezentat 65% din cererea totală de reniu în anul 1991. Pînă în 1995, cantitatea de reniu utilizată în superaliaje va fi dublă faţă de cantitatea consumată pentru catalizatorii de reformare. Se prevede că aliajele conţinînd reniu să poată fi utilizate pentru o gamă largă de componente pentru motoare.

S-ar putea de asemenea să crească conţinutul de reniu în superaliaje. Cererea pentru aceste aliaje s-a remarcat în sectorul militar, însă stabilitatea relativă a preţului a încurajat introducerea noului superaliaj în aviaţie şi pentru motoarele staţionare. Reniul reprezintă o proporţie importantă din costul

total al superaliajului; în cazul în care preţul reniului creşte sau este instabil, este riscantă evaluarea cererii pe termen lung. Totuşi prognozele făcute arată că în viitor vor fi fluctuaţii ale preţului mult mai mici decît în trecut.
La sfîrşitul anilor '60 şi din nou la sfîrşitul anilor '70 dezvoltările tehnice în fabricarea catalizatorilor de reformare, care au ţinut seama de legislaţiile referitoare la compoziţia benzinei, au dus la o creştere puternică a consumului de reniu. Se pare că vor apărea curînd amendamente în legislaţie în acest domeniu care vor avea influenţă asupra consumului de reniu. Benzenul, unul din principalele produse aromatice utilizate în compoziţia benzinei s-a descoperit că este cancerigen şi sînt studiate aspectele efectelor utilizării acestuia asupra sănătăţii şi a mediului înconjurător. Deci conţinutul de produse aromatice în benzină, probabil, se va stabiliza sau chiar va scădea.
Se menţionează că, în acest caz, consumul de reniu în catalizatorii de reformare s-ar putea să stagneze chiar să se micşoreze.
Un alt factor care afectează consumul de reniu este faptul că ritmul de creştere al consumului de benzină etilată cu cifră octanică mare şi deci al catalizatorilor de reformare corespunzători, va stagna. În 1987 catalizatorii însumau 85% din cererea de reniu în S.U.A., iar în 1991 procentul a fost de numai 45%, reprezentînd o scădere de la 5889 kg la 4077 kg.
Principalul producător de reniu pe plan mondial este Chile care în afară de zăcămintele proprii recuperează reniul din concentratele importate din alte ţări. Această poziţie s-a consolidat prin începerea producţiei într-un nou circuit de recuperare a reniului la Chuquicamata de către firma Codelco la sfîrşitul anului 1991, care poate produce 1800-3600 kg/an reniu.

News Release, Roskill, 2 iulie, 1992

L.P.

Perspective bune pentru perlit

Industria de construcţii, care în prezent reprezintă cel puţin 60% din consumul mondial de perlit se prevede să rămînă principalul consumator. Utilizarea perlitului va continua să se dezvolte ca răspuns al cererii în vederea protecţiei mediului înconjurător avînd proprietăţi de izolare şi acustice foarte bune şi o structură care contribuie la mărirea rezistenţei la foc.
Utilizarea în horticultură reprezintă 10% din consumul total de perlit din S.U.A. şi este sectorul cu ritmul de creştere cel mai mare. Perlitul este cerut datorită structurii sale poroase care, de exemplu, ajută la aerisirea pămîntului şi are o capacitate înaltă de adsorbţie, proprietăţi care pot contribui la întreţinerea umezelii şi substanţelor nutritive la rădăcinile plantei. Consumul de perlit în acest sector a crescut cu un ritm anual de 11% din 1983 pînă în prezent şi se prevede acelaşi ritm în continuare. Chiar dacă cererea totală de perlit nu va continua în acelaşi ritm, consumul în horticultură poate creşte în S.U.A. la cel puţin 120 mii t/an pînă în anul 2000 de la nivelul actual de aproximativ 63 mii t.
Printre domeniile de utilizare mai puţin importante ale perlitului, umpluturile prezintă o creştere semnificativă parţial ca rezultat al greutăţii mici, fiind utilizate ca materiale de etanşare în construcţie. În domeniul filtrării consumul de perlit a stagnat. Deşi piaţa mediilor de filtrare în general este în creştere, multe din acestea sînt mai puţin costisitoare decît perlitul şi mai bine stabilite pe domeniile de utilizare finală. De aceea consumul Statelor Unite în acest sector, pare să rămînă la nivelul actual, de aproximativ 70 mii t/an.
Cererea de perlit variază în diferite ţări. Se prevede că cererea de perlit brut pe plan mondial să crească la peste 3 mil.t/an pînă în anul 2000, adică o creştere de 27% faţă de nivelul consumului din anul 1990. Producţia de perlit pe plan mondial aproape s-a dublat faţă de anul 1975, stabilindu-se la aproximativ 2,4 mil.t/an din 1988. Principalele ţări producătoare de perlit brut şi perlit prelucrat sînt: S.U.A. (24% din producţia mondială), Comunitatea Statelor Independente(23%), China(12%), Grecia (9%), Japonia(8%), Turcia(6%) şi Ungaria(5%). Ritmul de creştere cel mai mare al producţiei în ultimele două decenii l-a înregistrat Turcia.
Datorită activităţii firmei Etibank (companie în domeniul mineritului) producţia Turciei a crescut de şase ori. Creşterea producţiei în această ţară se datoreşte atît cererii interne cît şi la export.

News Release, Roskill, 7 iulie, 1992

L.P.

Persepectivele sulfatului de sodiu şi domeniile de utilizare ale acestuia

Pe plan mondial cererea de sulfat de sodiu a înregistrat un declin în cele trei domenii principale de utilizare ale acestuia în anii '80. Cererea pentru fabricarea celulozei din lemn şi a sticlei a scăzut pe plan mondial încă din anii '70.
Totuşi micşorarea cererii pentru industria detergenţilor a fost mult mai mare, în principal datorită introducerii recente pe piaţă a detergenţilor sub formă de pulbere superconcentrată. Aceasta a dus la reducerea puternică a consumului de material de umplutură în detergenţi, în special de sulfat de sodiu.
Producţia mondială de sulfat de sodiu a crescut pînă la 5,1 mil.t în 1990, principalul sector consumator fiind detergenţii încă din anii '80. Interzicerea detergenţilor STPP (tripolifosfat de sodiu) într-un număr din ce în ce mai mare de ţări, a condus la creşterea consumului de material de umplutură pe bază de sulfat de sodiu în diverse formulări de detergenţi. Creşterea consumului în acest domeniu însă a început să se micşoreze odată cu dezvoltarea detergenţilor pentru maşini de spălat, care au devenit repede competitivi. O creştere mare în domeniul pudrei superconcentrate s-a înregistrat în Japonia începînd cu anul 1987. În această ţară, consumul de sulfat de sodiu în industria detergenţilor a scăzut de la 205 mii t în 1986 la numai 44 mii t în 1989 şi în 1990 superconcentratele au reprezentat peste 80% din piaţa produselor de spălare pentru maşini.
În urma introducerii în 1989 a pudrei superconcentrate în S.U.A. şi Europa de vest, cifrele consumului din 1991 au arătat că aceasta deţinea 29% pe piaţa S.U.A., aproximativ 25% în Marea Britanie şi peste 50% pe piaţa Olandei.
Firma Proctor and Gamble, producătorul principal de detergenţi, a renunţat la toate tipurile de detergenţi sub formă de pudră cu excepţia sortimentului Tide. Această firmă reprezintă singurul cumpărător important de sulfat de sodiu pe plan mondial. Cererea acesteia de sulfat de sodiu însă a scăzut de la 200 mii t în 1989 la aproximativ 71 mii t în 1991. Cu toate acestea în unele ţări se prevede o înviorare a cererii pentru detergenţi sub formă de pudră şi o limitare a utilizării produselor superconcentrate în legătură cu costurile acestora.
Firma Roskill de asemenea prevede că scăderea consumului de sulfat de sodiu pentru industriile de pastă de celuloză şi sticlă se va opri pînă în anul 1995.
Industria pastei de celuloză prezintă un interes crescînd pentru noua alternativă şi anume pentru procedeul celuloză sulfat, datorită efluentului nociv din procedeul cu clor. În ceeace priveşte industria sticlei se menţionează că ritmul declinului sulfatului de sodiu poate continua. Totuşi scăderea anticipată ar putea fi parţial micşorată prin creşterea cererii în America de Sud şi Asia de sud-est unde producţia de sticlă se pare că va creşte.
News Release, Roskill, 26 mai 1992

L.P.

Modernizarea instalaţiilor de îngrăşăminte cu azot în China

China are în plan modernizarea a circa 38 instalaţii mici de îngrăşăminte cu azot în anul 1992, ca parte dintr-un program de modernizări pe cinci ani, în care 100 instalaţii la scară mică industrială vor trece de la fabricarea bicarbonatului de amoniu la uree.
În plus opt noi instalaţii mari de uree sînt incluse în cel de al optulea plan cincinal, în Mongolia, Jilin, Liaoning, Shangdong, Shaunxi, Yunnan şi Sichnan Provinces.

Nitrogen, nr.196, 1992, p.11

L.P.

Cheltuieli necesare pentru protecţia mediului înconjurător

Secretarul general al Conferinţei Naţiunilor Unite pentru Mediu şi Dezvoltare (Rio de Janeiro, 1-12 iun.1992) a ţinut o conferinţă de presă cu prilejul celei de a 4-a sesiuni a Comitetului pregătitor al Conferinţei.
Secretarul general, referindu-se la cheltuielile necesare protecţiei mediului a apreciat că acestea pot reprezenta 2-3% din PNB global (pe plan mondial) sau dintr-un total de 20 mrd.$, 400-600 mil.$/an sînt necesare pentru protecţia mediului.
Din această sumă, 125 mil.$ sînt necesare ţărilor în curs de dezvoltare pentru a-şi pune sub control fenomenul de poluare industrială. Aceste ţări însă nu-şi pot acoperi decît circa 20% din această sumă, restul urmînd a fi procurat din credite acordate în condiţii avantajoase de către Banca Mondială, din subvenţii şi donaţii ale ţărilor dezvoltate şi dintr-un fond mondial pentru protecţia mediului.

UNCED Press Briefing, 2 martie 1992

L.P.

Cheltuieli mari pentru cercetare şi dezvoltare

În 1989 în Elveţia s-au cheltuit în total 6,7 mrd.F pentru cercetare şi dezvoltare în domeniul industriei. Conform afirmaţiilor specialiştilor de la Societatea Elveţiană pentru Industria Chimică (SGCI) din suma indicată 37% au revenit industriei chimice, 28% construcţiilor de maşini şi metalurgiei şi 22% electrotehnicii. Din 39 000 persoane care lucrau în domeniul cercetării şi dezvoltării, 13 000 lucrau în industria chimică. Dintre acestea 64% au fost cetăţeni elveţieni, iar 36% au fost străini. Proporţia celor din urmă creşte din ce în ce mai mult. Din punct de vedere al cheltuielilor pentru cercetare, fără a se lua în calcul cheltuielile pentru dezvoltare, chimia se află pe primul loc cu 69%, urmată de construcţiile de maşini şi metalurgie cu 11%, electrotehnică cu 7%, 13% fiind destinate celorlalte domenii industriale.

Chemische Rundschau, 44, nr.49, 1991, p.3

R.S.

Reducerea producţiei în instalaţia Ciba-Geigy Monthey

În instalaţia Ciba-Geigy Monthey în 1991 producţia a scăzut de la 235 313t la 210 000t. Aceste date au fost comunicate de către specialiştii, care lucrează în această instalaţie, în care se produc substanţe destinate protecţiei plantelor, polimeri şi alte produse chimice. Pînă în septembrie 1991 în domeniul substanţelor destinate protecţiei plantelor producţia a scăzut cu 18,5%, în ceea ce priveşte polimerii această reducere a fost de 8,6%, iar la alte produse chimice reducerea a fost de 8,4%. Această reducere a producţiei se datorează conjuncturii. Se aprecia că în acest an nivelul producţiei va stagna.

Chemische Rundschau, 44, nr.49, 1991, p.6

R.S.

Situaţia investiţiilor la firma BASF

Pentru acest an la firma BASF se au în vedere investiţii de cinci milioane mărci. Aproximativ 55% din această sumă sînt destinate filialelor din afara Germaniei. Trei sferturi din investiţiile prevăzute pentru Europa — cu excepţia Germaniei- sînt destinate extinderii instalaţiilor din Anvers. Din suma destinată firmelor din afara Germaniei, 80% revin sucursalei americane BASF Corporation. La Anvers continuă construirea instalaţiei de cracare cu abur. Tot la Anvers urmează să se construiască o instalaţie destinată obţinerii de stiren. În S.U.A. peste 500 mil. $ sînt investiţi în vederea desfăşurării producţiei de polivinilpirolidonă (PVP). Pentru Germania cel mai important proiect este construirea a două sisteme de conducte pentru transportul gazului natural, "Stegal" şi "Midal". Primul sistem de acest gen urmează să se dea în folosinţă în toamna acestui an.
În 1993 urmează să se dea în funcţiune în localitatea Schwarzheide o instalaţie destinată producerii de lacuri pe bază de apă, care nu au efect nociv asupra mediului înconjurător. În această instalaţie se vor crea 80 de locuri de muncă.

Chemische Runschau, 45, nr.3, 1992, p.6

R.S.

Firma Zeiss face investiţii în Ungaria

Firma Carl Zeiss, Oberkochen, a cumpărat fabrica Mateszalka a Uzinelor Optice Maghiare (MOM). Fabrica amintită are 300 salariaţi şi produce lentile din sticlă. Conform declaraţiilor reprezentanţilor firmei Zeiss, în următorii ani urmează să se investească 10 pînă la 15 mil.DM pentru fabrica achiziţionată.

Chemische Rundschau, 45, nr.3, 1992, p.12

R.S.

Elveţia-sprijinirea activităţii de cercetare în domeniul biotehnologiei

Guvernul Elveţiei a întocmit un program prioritar legat de sprijinirea activităţii în domeniul biotehnologiei. În prima fază (din 1992 pînă în 1995) pentru acest domeniu se alocă 50 mil.F. Se au în vedere patru programe de şcolarizare şi perfecţionare şi patru domenii de cercetare (module) : procedee destinate obţinerii şi purificării proteinelor, ce urmează să fie folosite în scopuri medicale, bioelectronică, cercetare legată de securitate, dezvoltare biotehnologică şi biotehnologia plantelor.
Cînd s-a anunţat iniţierea acestui program prioritar, s-a arătat că acesta a fost iniţiat pentru a fi posibilă adaptarea la ritmul dezvoltării, care se înregistrează pe plan internaţional în acest domeniu. S-a arătat că ar trebui să se accelereze transformarea rezultatelor obţinute în urma efectuării de cercetări fundamentale în procedee aplicabile, astfel încît să se obţină produse.

Chemische Rundschau, 45, nr.14, 1992, p.1

R.S.

Uniune a producătorilor de clor şi derivaţi ai acestuia

Este prima dată cînd o uniune îşi propune să apere interesele firmelor producătoare de clor şi derivaţi ai acestuia, firme din Europa de vest. Uniunea se numeşte "Euro Chlor Federation" şi aparţine de European Chemical Industry Council (Consiliul European al Industriei Chimice) cu sediul la Bruxelles.
Din uniunea amintită fac parte grupări, care erau deja formate, cum ar fi European Chlorinated Solvents Association (Ecsa-Uniunea Europeană pentru Solvenţi Cloruraţi), Euro Chlor şi Chlorinated Paraffines(Parafine Clorurate). Din "Euro Chlor Federation" face parte şi Consiliul European al Producătorilor de Vinil (ECVM). Grupul European Chlorine Derivatives Council (ECDC) din iniţiativa căruia s-a format "Euro Chlor Federation" a fost desfiinţat. Consiliul director al "Euro Chlor Federation" se compune din reprezentanţi ai marilor producători de clor şi de derivaţi ai acestuia, cît şi din reprezentanţi ai diferitelor ţări.
Conform declaraţiei directorului acestei uniuni, aceasta reprezintă un mijloc de comunicare în problemele legate de clor. Unul din scopurile de bază, pe care şi le propune această uniune, este de a face cunoscute avantajele pe care le oferă clorul în cadrul societăţii moderne. În afară de aceasta, membrii acestei uniuni vor să facă cunoscută poziţia lor în ceea ce priveşte procedeele existente, raportate la securitate, protecţia sănătăţii, şi protecţia mediului, atît în ceea ce priveşte producătorul cît şi în ceea ce priveşte beneficiarul.
Unul dintre primele obiective, pe care şi le propune uniunea, este organizarea simpozionului mondial legat de clor şi alcalii "Clorul în perspectivă", care se va desfăşura la Monte Carlo pe 14 şi 15 octombrie 1992.

Chemische Rundschau, **45**, nr.14, 1992, p.1

R.S.

Instalaţie pentru catalizatori

Firma Degussa s.a. din Sao Paolo, sucursala firmei Degussa AG, Frankfurt, a dat în exploatare prima instalaţie pentru catalizatori pentru gaze reziduale, pentru automobile, din America Latină. Instalaţia din localitatea Americana, în care lucrează specialiştii firmei Degussa, este proprietatea unei societăţi mixte, "Newtechnos Catalisadores" Automotivos Ltda. "Firma Degussa deţine 60% din această societate, iar Bradesco, cea mai mare bancă particulară din Brazilia, deţine 40% din societatea mixtă amintită.
Catalizatorii realizaţi cu know-how provenind de la firma Degussa urmează să satisfacă cerinţele pieţei braziliene. În 1992 reglementările legate de gazele reziduale, reglementări valabile în Brazilia, se vor modifica. Astfel, noua tehnologie pentru catalizatori pentru motoare, care funcţionează pe bază de etanol sau motorină-foarte numeroase în Brazilia, s-a bucurat de mare succes. Instalaţia amintită dispune de o capacitate de un milion unităţi de produs pe an.

Chemische Rundschau, nr.50, 1991, p.16

R.S.

Italia-dependenţa chimiei fine faţă de importuri

Specialiştii Centrului de Studii aparţinînd firmei Enichem, Ceric, apreciază că în următorii ani profiturile firmelor chimice italiene vor continua să scadă dacă nu se reuşeşte o aducere a nivelului inflaţiei la nivelul mediu european şi dacă nu se reduce handicapul în domeniul cercetării şi dezvoltării. Observatorii apreciază că dependenţa sectorului de chimie fină italian faţă de importuri va continua să se accentueze. Importul a crescut şi datorită faptului că ani de-a rîndul în această ţară nu s-a acordat importanţă realizării de produse chimice secundare. În 1991 importurile de produse chimice speciale constituiau 45% din totalul deficitului în comerţul cu produse chimice. În Italia s-a pus accent în special pe chimia produselor de bază (Enichem). Experţii au pus întrebarea : În ce măsură investiţiile masive destinate chimiei produselor de bază, prevăzute de Enichem(opt mrd. lire în perioada 1992-1994) sînt rezultatul unei gîndiri economice corespunzătoare sau în ce măsură ele au un scop politic. O mare parte din aceste investiţii urmează să se facă în sudul Italiei.
Urmează ca exportul de produse chimice să crească cu 2%, importul de astfel de produse crescînd în aceeaşi măsură, deficitul la exportul de produse chimice urmînd a fi astfel puţin mai mare faţă de cel înregistrat anul trecut.

Chemische Rundschau, **45**, nr.13, 1992, p.16

R.S.

Reducerea producţiei industriale în Rusia

Producţia de ţiţei se va reduce în anul acesta în Rusia cu 14% faţă de anul trecut, s-a arătat în ziarul "Isvestia", avîndu-se în vedere afirmaţiile experţilor guvernamentali ruşi. Această reducere a producţiei se va înregistra şi în alte sectoare de activitate cum ar fi metalurgia (reducere cu 15% faţă de 1991), produse chimice(reducere cu 16% faţă de anul trecut), bunuri de larg consum(reducere cu 13% faţă de 1991), produse alimentare(reducere cu 18% faţă de 1991). Cea mai acută problemă va fi în viitor, conform părerii experţilor, deficitul bugetar, care s-a ridicat în luna mai a acestui an la 8% din produsul social brut al Rusiei.

Chemische Rundschau, **45**, nr.13, 1992, p.16

R.S.

În 1991 în industria petrolieră a S.U.A. beneficiul net s-a redus cu 20%

Conform afirmaţiilor specialiştilor de la American Petroleum Institute "Anul 1991 a adus dezamăgire" în ceea ce priveşte industria petrolieră din S.U.A.. Cifra totală de afaceri a 20 dintre cele mai importante companii petroliere din S.U.A. s-a redus în 1991 faţă de 1990 cu 4,4%, ajungînd la 406,9 mrd.$. Beneficiul net al acestor 20 de companii s-a redus în 1991 faţă de 1990 cu 20,7%, ajungînd la 16,6 mrd.$. Opt companii petroliere din S.U.A. au înregistrat o reducere a beneficiului net cu peste 80% în 1991 faţă de 1990.

Chemische Rundschau, **45**, nr.13, 1992, p.16

R.S.

Folii poliesterice în India

Reprezentanţii firmelor RPG Industries (India) şi Du Pont (S.U.A.) au semnat un acord în vederea constituirii unei firme mixte, producătoare de folii poliesterice. Se estimează că investiţiile se ridică la 120 mil. dolari. Unitatea productivă urmează a fi amplasată la Kurumbh, statul Maharashtra. Materiile prime ca monoetilenglicol şi dimetiltereftalat vor fi procurate de la producătorii din India. Această fabrică, unica de acest gen din India, va aproviziona atît piaţa internă cît şi piaţa externă, conform afirmaţiilor reprezentanţilor firmei RPG Industries.

Chemische Rundschau, **45**, nr.22, 1992, p.6

R.S.

Comprimatele Sandoz acum şi în Japonia

Firma Sandoz Yakuhin, sucursala japoneză a concernului elveţian Sandoz, a dat în folosinţă o instalaţie destinată fabricării de comprimate şi capsule. Pentru această instalaţie s-au investit 80 mil. franci elveţieni. În această instalaţie urmează să se fabrice practic toate produsele medicamentoase în stare solidă, ale firmei Sandoz, prezente la ora actuală pe piaţa japoneză. Instalaţiile producătoare, din Elveţia nu mai fac faţă solicitărilor pieţei japoneze.

Chemische Rundschau, **45**, nr.22, 1992, p.6

R.S.

Producţia de coloranţi textili realizaţi de firma Ciba-Geigy se reduce

Secţia pentru coloranţi textili a firmei Ciba-Geigy are în vedere o restructurare a fiecărui sector în parte în următorii doi ani, nivelul producţiei urmînd să stagneze. Acest lucru implică, conform declaraţiilor reprezentanţilor firmei, desfiinţarea a 600 locuri de muncă. Această restructurare implică efectuarea proceselor de producţie în alte instalaţii şi închiderea anumitor unităţi de producţie. Este vorba despre instalaţiile din Basel, Grenzach(Germania), Schweizerhalle şi despre "Clayton Aniline" din Manchester (Marea Britanie). Pentru cei 300 de salariaţi din Schweizerhalle, afectaţi de restructurările amintite, se va încerca să se asigure noi locuri de muncă. Acest lucru este valabil şi pentru cei aproximativ 100 de salariaţi de la instalaţiile din Grenzach, care urmează să rămînă fără locuri de muncă. Datorită situaţiei deosebite din Manchester, este necesar ca pentru cei care nu vor mai avea locuri de muncă să se elaboreze planuri sociale individuale.

Chemische Rundschau, **45**, nr.22, 1992, p.6

R.S.

Colaborare între firmele DSM şi Nan Ya

Între concernul olandez DSM şi firma Nan Ya Plastics Corporation (Taipeh, Taiwan) a fost semnat un acord în ceea ce priveşte comercializarea poliamidei 46 Stanyl în Taiwan. Firma Nan Ya este cel mai mare producător de materiale plastice tehnice din Taiwan. Reprezentanţii concernului DSM speră ca în urma acestei colaborări să intre în relaţie cu producătorii de componente electronice din Taiwan. Stanyl (poliamida 46) este un material plastic tehnic, pus la punct de către specialiştii concernului DSM, care poate fi întrebuinţat cu succes în construcţia de automobile, în electronică şi în electrotehnică.

Chemische Rundschau, **45**, nr.22, 1992, p.6

R.S.

Investiţiile pentru cercetare şi dezvoltare oscilează

În 1990 cele şapte firme, care deţin supremaţia în domeniul uleiurilor minerale în Europa de vest-Amoco, BP, Chevron, Exxon, Mobil, Shell şi Texaco, au investit aproximativ trei mrd. $ americani în proiecte de cercetare şi dezvoltare. Prin intermediul acestor cheltuieli firmele respective încearcă adaptarea celor mai noi tehnici. În cadrul acestor mari firme activitatea de cercetare cuprinde întregul domeniu al cercetării, de la cercetarea fundamentală pînă la cercetarea aplicată. Serviciilor "technical sales service" le revine rolul de a aplica rezultatele obţinute în urma cercetărilor efectuate.
În lipsa activităţii de cercetare firmele internaţionale specializate în obţinerea şi prelucrarea uleiurilor minerale nu ar dispune de instalaţii de foraj care lucrează la 1000 m sub nivelul mării sau care extrag hidrocarburi din soluri greu de exploatat. Acest lucru este valabil şi în ceea ce priveşte posibilitatea de a prelucra un mare număr de uleiuri minerale, astfel încît să se obţină o serie de produse de înaltă performanţă.
În ultimii 30 de ani s-a modificat mult optica în ceea ce priveşte cercetarea în domeniul uleiurilor minerale. Înainte se lucra cu anumite categorii de experţi în mod exclusiv. La ora actuală este necesară colaborarea interdisciplinară, în acest gen de cercetare fiind antrenaţi geologi, fizicieni, ingineri, chimişti, matematicieni şi informaticieni.
Raportul dintre investiţiile destinate cercetării şi dezvoltării şi cifra de afaceri a unei firme reprezintă un indicator legat de intensitatea activităţii de cercetare şi dezvoltare.
În cazul firmelor specializate în obţinerea şi prelucrarea uleiurilor minerale acest raport reprezintă mai puţin de 1%, ceea ce în comparaţie cu firmele chimice reprezintă puţin. Trebuie să se aibă însă în vedere că cifrele de afaceri ale firmelor, care livrează materii prime furnizoare de energie, sînt puternic influenţate de desfacerea produselor de bază cum ar fi păcura şi carburanţii. Pe de altă parte dezvoltarea noilor domenii ale chimiei cum ar fi chimia produselor medicamentoase sau chimia erbicidelor implică cheltuieli mai mari cu cercetarea, testarea şi aprobarea noilor produse. În cadrul firmelor specializate în produse electronice cercetarea se desfăşoară cel mai intens în comparaţie cu celelalte domenii industriale datorită faptului că viabilitatea unui produs este de obicei foarte redusă.

Chemische Rundschau, **45**, nr.3, 1992, p.12

R.S.

338 milioane mărci pentru firma Buna AG

Conducerea Departamentului Finanţelor a aprobat pentru firma Buna AG suma (investiţii) de 338 mil. DM.Conform declaraţiilor unui membru al conducerii Departamentului Finanţelor sînt neapărat necesare investiţii pe termen mediu în vederea stabilizării situaţiei acestei firme. Din totalul de 338 mil. mărci urmează ca 130 mil. să fie investite deja anul acesta. 160 mil.DM au fost investite anul trecut. Astfel, firma Buna AG a dispus de o jumătate de miliard de mărci.

Chemische Rundschau, **45**, nr.22, 1992, p.1

R.S.

Acord între Germania şi Rusia în ceea ce priveşte transferul de tehnologie

Între Centrul pentru Cercetări Atomice din Karlsruhe şi Institutul Kurchatov din Moscova a fost semnat un acord în ceea ce priveşte transferul de tehnologie. Pe baza acestuia urmează ca rezultatele obţinute de către cercetătorii ruşi să fie valorificate de către firme occidentale.
Conform acordului amintit anterior, urmează ca cercetătorii ruşi să colaboreze cu firme mici şi mijlocii din Europa de vest. Germania şi Rusia urmează să colaboreze strîns şi în domeniul protecţiei mediului înconjurător. Ministrul mediului din Germania i-a declarat omologului său din Rusia că îl va sprijini în ceea ce priveşte rezolvarea problemelor ecologice şi în legătură cu redresarea economiei ruseşti. Pe primul plan se află problemele legate de mediul înconjurător, administrarea mediului înconjurător şi determinarea factorilor care solicită mediul înconjurător.
Chemische Rundschau, **45**, nr.11, 1992, p.1

R.S.

O nouă societate mixtă în Ceho-Slovacia

Reprezentanţii sucursalei din Augusta ai firmei italiene Eni Chem au decis formarea unei societăţi mixte împreună cu două firme din Ceho-Slovacia. Această societate mixtă, numită "Slovaca", va fi profilată şi producţia de etilenglicol. Se apreciază că această firmă mixtă va realiza anual o cifră de afaceri de 50 mrd. £ (aproximativ 57 mil.DM).
Sucursala firmei Eni Chem va participa la această societate mixtă cu 51% din acţiuni, firma Novaky va participa cu 33% din acţiuni şi firma Slovnaft va participa cu 16% din acţiuni. Se prevede construirea unei instalaţii pe terenul firmei Novaky. Oxidul de etilenă va proveni de la firma Slovnaft iar compuşii alcoolici vor fi asiguraţi de către sucursala firmei Eni Chem. Sucursala amintită a dat în exploatare, în localitatea Gala, o instalaţie cu o capacitate de 50 000 t etilenglicol pe an.

Chemische Rundschau, **45**, nr.25, 1992, p.5

R.S.

Creşterea consumului de biopesticide

Conform unui studiu efectuat de specialiştii de la firma CPL Scientific, consumul de biopesticide a crescut în ultimii trei ani cu 80% la nivel mondial. În cadrul aceluiaşi studiu se prevede o creştere în continuare a consumului de astfel de produse. Valoarea vînzărilor efectuate direct din fabrică a crescut de la 45 la 60 mil.$S.U.A. Conform unui raport al specialiştilor de la firma Raucon GmbH, Dielheim, se apreciază că se va acorda o importanţă mai mare procedeelor biotehnologice. Datorită faptului că au fost puse la punct reţete noi şi datorită îmbunătăţirilor aduse în domeniul producţiei s-au realizat produse care au un preţ convenabil.

Chemische Rundschau, **45**, nr.25, 1992, p.7

R.S.

Rhône-Poulenc în Ucraina

Reprezentanţii firmei franceze Rhône-Poulenc au semnat un acord cu reprezentanţii Republicii Ucraina. Este vorba despre formarea unei societăţi mixte împreună cu firma de stat Ukrmedbioprom, firmă specializată în realizarea de aditivi furajeri, în special metionină şi lizină. Pentru început se prevede ca firma Rhône-Poulenc să sprijine societatea mixtă din punct de vedere tehnic şi să livreze materiale şi componente necesare construirii unei instalaţii biochimice în oraşul Tripolie din Ucraina. În a doua fază urmează ca această instalaţie să fie pusă în funcţiune şi să fie extinsă. Conform acordului, firma franceză poate exporta vitamine şi metionină în Ucraina.

Chemische Runsdschau, 45, nr.25, 1992, p.6

R.S.

Firma Rhône-Poulenc Rhodia AG renunţă la producţia de fibre poliesterice

Conform declaraţiilor reprezentanţilor firmei Rhône-Poulenc Rhodia AG, Freiburg, firmă specializată în realizarea de fibre chimice, în cadrul acestei firme se va renunţa la producţia de fibre poliesterice şi se va pune accent pe producţia de fibre poliamidice. În afară de aceasta se are în vedere punerea la punct a unei linii pentru producţia de filtre de ţigări. Investiţiile se ridică la cîteva zeci de milioane de mărci. Se prevede ca noua linie de producţie să fie dată în folosinţă în toamna anului 1993.

Chemische Rundschau, **45**, nr.25, 1992, p.10

R.S.

O nouă instalaţie de purificare livrată în China

Firma Sulzer Chem-Tech va livra firmei chineze Anshan Iron and Steel Corporation o instalaţie de purificare a naftalinei cu o capacitate de 20 000 t pe an. Costul total al investiţiei este de aproximativ 25 mil. franci elveţieni, conform aprecierii reprezentanţilor firmei Sulzer. Este vorba de a patra instalaţie de purificare cu peliculă în cascadă, pe care firma Sulzer o livrează Chinei. Celelalte instalaţii cu capacităţi de 3 000, 10 000 şi 18 000 t pe an sînt situate în localităţile Fuyang, Jining şi Jilin. Prin intermediul procedeului pe baza căruia lucrează aceste instalaţii se pot purifica substanţe organice fără a se folosi solvenţi. Motivele pentru care s-a optat pentru acest tip de instalaţie sînt următoarele: solicitarea într-o mai mică măsură a mediului înconjurător, flexibilitatea în momentul deservirii şi viabilitatea pe care o prezintă instalaţiile amintite.

Chemische Rundschau, **45**, nr.25, 1992. p.8

R.S.

Turkmenia îşi sporeşte producţia de amoniac

Turkmenian Nitrogen Fertilizer a pus în discuţie noile avantaje pentru producţia, condensarea şi lichefierea a mai mult de 198 000 t/an amoniac la Mary, Turkmenistan.
De asemenea, a pregătit ca o parte din desfăşurarea celei de a doua faze să beneficieze de înlesniri pentru prelucrarea lichidelor reziduale. Conform cu rapoartele presei locale, o nouă capacitate de producţie va face capabil complexul de îngrăşăminte Mary să producă amoniac suficient pentru consumul intern şi să sporească producţia naţională de îngrăşăminte la 495 000 t/an. Aceasta va fi suficientă pentru cerinţele naţionale de îngrăşăminte cu azot şi va permite un mic surplus disponibil pentru export.
În jur de 10 000 t/an sînt deja exportate în China şi Afganistan.

Fertilizer Internaţional, nr.309, mai 1992, p.23

C.I.

Instalaţie de olefine pusă în funcţiune în Texas

Phlips 66 Co a anunţat pornirea cu succes a producţiei la noua instalaţie de olefine la complexul său Sweeny din Texas.
Instalaţia de olefine a lui Sweeny Olefins Ltd. Partenership are o capacitate nominală de producţie de 679,5 mil.t de etilenă pe an. Are capacitatea de a produce de asemenea cu uşurinţă 271,8 mil.t pe an propilenă.
Construcţia instalaţiei a început în mai 1989. Noile facilităţi sporesc capacitatea de fabricare a etilenei la complexul Sweeny la aproximativ 20,385 mil.t pe an, reprezentînd în jur de 10% din capacitatea totală de etilenă a Statelor Unite.

Hydrocarbon Processing, ian, 1992, p.41

C.I.

Informaţii tehnico - ştiinţifice

Progrese în tehnologia fosfaţilor

In S.U.A, în primăvara anului 1992, National Meeting of the American Institute of Chemical Engineering a cuprins conferinţe referitoare la dezvoltările cele mai recente în domeniul tehnologiei acidului sulfuric şi a fosfaţilor. Vor fi menţionate, principalele teme discutate în cadrul acestui simpozion.

-Performanţele optimizării instalaţiilor de granulare cu ajutorul modelului pe calculator.

Au fost menţionate trei modele şi anume: granularea fluorosilicaţilor cu soluţie de sare saturată (P.J.Sherrington); relaţia dintre temperatură şi conţinutul de umiditate exprimată sub forma "curbei granulării" (S.M.Janikowski); teoria asupra aglomerării ca un proces de echilibru (J.H.Van der Leck).

Principala parte a prezentării s-a concentrat pe enumerarea exemplelor de aplicare cu succes a modelului în industrie. Acestea includ detalii asupra probelor şi datelor sistemelor colective cerute pentru furnizarea informaţiilor necesare pentru operarea modelelor. Exemplele aplicărilor industriale includ instalaţia de DAP din Turcia care funcţionează cu reactor tubular, instalaţia de azotat de amoniu şi DAP din Spania şi o instalaţie de NPK din Africa de Sud. Aceasta din urmă a fost proiectată să producă CAN/NP/NPK cu o capacitate nominală de 2400 t/zi CAN şi 2000 t/zi NP/NPK.Rata de funcţionare, înainte de perfecţionările aduse de firma Uhde, era de aproximativ 50-60 t/h ceea ce înseamnă că niciodată producţia anuală nu putea depăşi 300 mii t/an şi, în 1987/88 a fost mai mică de 180 mii t/an.

Studiile efectuate de Uhde în 1989 au arătat că, pentru toate produsele bazate pe azotat de amoniu, erau probleme cu balanţa apei în granulator. Aceasta a dus la un exces de fază lichidă, care a avut ca rezultat o creştere a sarcinii de recirculare totală, la peste 600 t/h. După schimbările şi modificările sugerate de Uhde, rata producţiei a crescut la 70-80 t/oră iar cantitatea de produse recirculate la 400 t/h. Aceasta înseamnă că rata recirculării a fost redusă de la 9:1 la 4,5:1. Una din observaţii a fost că aspectul fizic al produsului, regularitatea granulelor, rotunjimea şi netezimea (luciul) suprafeţei au fost îmbunătăţite.

-O altă temă a inclus probleme ca de exemplu eficienţa energiei în producţia îngrăşămintelor cu fosfor, funcţia procesului acidului fosforic hemihidrat şi procesele de pretratare şi purificare cerute şi utilizate în producerea acidului fosforic calitate industrială, calitate hrană şi calitate Codex din materialul calitate îngrăşământ.

O altă temă a cuprins problemele de "opacitate" în instalaţiile de DAP, utilizînd "Double Scrubber Cleans",

Problemele pot fi rezolvate prin utilizarea unui scruber în sistemul reactorului-granulator funcţionînd, în diferite proporţii molare, în două faze. Prima fază, cea mai critică, a fost menţinută la o proporţie peste 1,5:1 pentru a evita formarea compuşilor fluoruraţi volatili, reducîndu-se formarea aerosolilor de fluorură de amoniu submicronică. A doua fază s-a realizat la un raport molar inferior (0,4-0,6:1), permiţînd sistemului să participe la decantarea cu scruber de uscare (sump with the dryer scrubber), ca şi la reducerea pierderilor de amoniac la minimum. Proiectul a fost implementat rapid.

Din punct de vedere al poluării mediului, a fost citată instalaţia Simplet de DAP datorită problemelor de opacitate, însă emisiile de fluorură, care erau în cantitate deosebit de mare, după modificare au fost încă în cantitate de 0,4 lb fluorură/t scurtă produs, care nu au constituit totuşi o problemă.

Cea de a doua sesiune a cuprins teme legate de realizarea în anii '80 şi noi idei pentru anii '90 în producerea acidului fosforic.

IMC Fertilizers a implementat reţele integrate pe calculator acoperind toate aspectele activităţilor de conducere şi operaţionale din combinatele industriale. Prezentarea cuprinde sumar problemele integrării sistemelor existente şi dă valorile "ordinului magnitudinii" beneficiilor aşteptate de la acest program. Economiile au fost estimate la o valoare de 10,5 mil.$/an. Sînt menţionate programele actuale şi perspectivele, care includ reţelele de calculatoare în toate aspectele operaţiunilor din complex.

-O altă temă se referă la perfecţionările operaţiilor auxiliare şi atenţia pentru detaliile din instalaţie, de exemplu, noi filtre şi un sistem de control riguros, eficienţa generală a P_2O_5 în instalaţiile firmei Cargill Fertilizer Inc. de la Riverside, Tampa, îmbunătăţindu-se de la o valoare globală de 88,5% în 1989 la 93% în anul 1991. Faţă de capacitatea actuală de 750 mii t scurte/an P_2O_5, aceasta înseamnă o economisire de 37 200 t/an P_2O_5.

Aceste economisiri au fost asigurate în domeniul pierderilor elementelor solubile în apă. Următoarea treaptă este reducerea pierderilor elementelor insolubile din apă.

-O altă temă a acestei sesiuni a dat detaliile asupra teoriei şi aplicării tehnicii calculatoarelor folosită pentru modernizarea controlului şi operaţiunilor în procesele acidului fosforic. S-a evidenţiat importanţa atacului în procedeul hemihidrat. O temă importantă discutată în a treia sesiune a fost "Valoarea înaltă a produselor: fluor şi silicea din apa de lac de la fabricarea acidului fosforic. Procedeul a fost dezvoltat în anii '80 şi o instalaţie semi-pilot a funcţionat timp de 10 luni în 1988. Această instalaţie demonstrativă produce 1000 lb/zi fluor la o alimentaţie de 60 gal/min apă de lac.

Procedeul constă din recuperarea şi purificarea fluorului sub formă de ioni, continuu, utilizînd conector AST ISEP şi o răşină anionică, bază puternică.

Fluorul separat este purificat prin cristalizare ca fluorosilicat de amoniu, urmînd hidroliza în care silicea amorfă este precipitată. Aceasta este filtrată şi rafinată fiind un coprodus valoros.Filtratul, o fluorură de amoniu de înaltă puritate, poate fi: trimis sau utilizat direct sub formă de soluţie 35-40%, transformat în fluorură de amoniu prin evaporare sau utilizat în producerea acidului fluorhidric anhidru. Ultima utilizare cuprinde producerea şi calcinarea difluorurii de sodiu. Alternativ, poate fi produsă trifluorura de aluminiu prin reacţia fluorurii de amoniu cu alumină hidratată şi descompunerea produsului de reacţie. In afară de amoniac şi alumină, care sînt necesare pentru produsele lor finale, acidul sulfuric este singurul produs chimic consumat în proces, fiind utilizat pentru regenerarea răşinii. Procedeul este proiectat să funcţioneze folosind apă de lac conţinînd 0,5-1,1% fluoruri sub formă de SiF_6 care este echivalent cu 0,7-2,4% SiF_6. Produsul stripat de la stadiul ISEP conţine fluor în concentraţie de 6-7% (echivalent 7,5-8,7% SiF_6). Acest produs stripat este evaporat, răcit şi cristalizat pentru a precipita fluorosilicat de amoniu.

In anul 1990 costurile de capital pentru recuperarea a 14 mii t/an fluor într-o instalaţie care produce 20 600 t/an AlF_3 şi 7 020 t/an SiO_2 amorf, au fost estimate la 23 mil.$ şi profit asupra investiţiilor (ROI) la 33%, corespunzînd un timp de recuperare a investiţiilor de 2-3 ani. Acestea s-au bazat pe următoarele condiţii: 950$/t scurtă pentru AlF_3 şi

800$/t scurtă pentru SiO_2, durata de folosire a răşinii doi ani şi factorul de încărcare 75 ft^3 răşină per 1000 t scurte/an fluor.

O altă sesiune conţine două teme legate de problemele de poluare asociate cu fosfogipsul ca subprodus şi impactul legislaţiei noi referitoare la problema poluării în industria de îngrăşăminte. S-a dat ca exemplu perfecţionările în vederea micşorării poluării la o instalaţie de fabricare a îngrăşămintelor cu fosfor. Firma Cargill a cheltuit 125 mil.$ pentru modernizări majore ale instalaţiilor, cea mai mare parte în anul 1989/90. Aceste modernizări au fost concentrate pe eliminarea potenţialului legat de produsele chimice periculoase , dirijarea fluxului de apă şi protejarea apelor freatice.

Sesiunea finală a cuprins patru teme, trei se referă la aliaje speciale şi utilizarea acestora în industria îngrăşămintelor, iar una se referă la prevenirea oxidării schimbătoarelor de căldură în strat fluidizat, în evaporarea P_2O_5.

In comparaţie cu schimbătoarele de căldură convenţionale, schimbătoarele de căldură în strat fluidizat au un coeficient de transfer de 4-8 ori mai mare.Viteza fluidului în sistem trebuie să fie menţinută la mai puţin de 3 ft /s.Costurile instalaţiei sînt aproximativ de două ori mai mari faţă de sistemul convenţional însă avînd un coeficient de transfer înalt este posibil să fie utilizat un echipament mai mic.

Phosphorus and Potassium, nr. 180, iul. / aug. 1992, p.36

L.P.

Previziuni în domeniul protecţiei mediului înconjurător în ţările Europei centrale şi de est

Un plan iniţiat de European Chemical Industry Council, CEFICva intra în funcţiune pentru transfer de tehnologii în vederea protecţiei mediului înconjurător.şi a economiei de energie în industria chimică din ţările Europei centrale şi de est. Acest plan este numit, Proiectul EASTT (Environmental Advisory Service for Technology Transfer).

Unul din proiectele EASTT este complet şi alte şapte sînt în stadiu de explorare.

Fiecare proiect potenţial cuprinde: o întreprindere sau o companie din Europa centrală şi de est, prim-ministru CEFIC şi companii care în direcţia asociaţiei cu industria chimică din ţara respectivă devine membră CEFIC.

In urma discuţiei cu întreprinderea, ministrul care este responsabil în domeniul depoluării sau perfecţionărilor CEFIC, transmite informaţiile membrilor săi, iar membrii companiei fac o ofertă pentru asistenţă.

Ministrul selectează una din ofertele companiilor; acestea trimit o echipă pentru verificarea problemelor de poluare şi consum de energie şi stabilesc recomandările necesare. Ministerul apoi are responsabilitatea implementării recomandărilor. Acesta poate folosi diferite programe, ca de exemplu asistenţa în Polonia şi Ungaria pentru restructurarea economiei.

Companiile, care voluntar vor să constituie o parte din program, absorb, costul corespunzător din echipă. Serviciile adiţionale, de exemplu studiile de inginerie sau acordarea de licenţă sînt o problemă separată, negociată pe o bază strict comercială.

După cum au anunţat oficialităţile CEFIC, primul proiect, care trece prin EASTT, a fost o instalaţie de formaldehidă în Ungaria.

Unul din diverşii licitatori, firma franceză Elf Atochem a fost aleasă să consulte echipa la EMV, Combinatele chimice din nordul Ungariei, la o instalaţie a acestora din nord-estul Ungariei.

Ministrul Ungariei a abordat Comunitatea Europeană pentru finanţare în vederea executării recomandărilor.

Mai departe, acestea fiind selectate de un consilier al EASTT la EMV, Elf Atochen a trimis o echipă de 3 membri la faţa locului pentru a hotărî ce procedeu poate fi utilizat şi pentru a evalua cît de bine lucrează unitatea şi instalaţia. Echipa a fost compusă din experţi de la Elf Atochem răspunzători cu instalaţii pe plan internaţional şi cu afaceri industriale, persoane răspunzătoare de funcţionarea instalaţiei de formaldehidă şi totodată de probleme tehnologice şi de protecţie a mediului înconjurător.

După examinarea instalaţiei s-a făcut un raport indicînd ce îmbunătăţiri pot fi realizate nu numai pentru caracterul acceptabil al protecţiei mediului înconjurător ci şi pentru conservarea energiei.

Chemical and Engineering News, 70, nr.28, 13 iul. 1992, p.17

L.P.

Retehnologizarea instalaţiilor de amoniac

" Celula cu combustibil"- un dispozitiv pentru producerea energiei electrice direct prin oxidarea produselor chimice-va deveni o sursă importantă de energie în următorul secol, datorită eficienţei acesteia, calităţilor de protecţie a mediului înconjurător şi a costului scăzut.

Statele Unite, Japonia, Germania şi Olanda şi-au dezvoltat deja programe în acest domeniu şi s-a remarcat şi în alte ţări ca de exemplu în Franţa şi Suedia.

In prezent însă acestea sînt utilizate la scară mică şi pentru scopuri speciale, mai ales datorită faptului că necesită un combustibil foarte scump.

Cea mai mare instalaţie de generare a energiei electrice cu celulă cu combustibil pe plan mondial este o staţie de 11MW construită în Japonia în anul 1921. Insă este posibilă utilizarea acestor celule pentru generarea energiei electrice la scară mare - 500-600MW- în asociaţie cu diferite instalaţii chimice. De exemplu, hidrogenul este combustibilul cel mai potrivit pentru celulele mari cu combustibil şi majoritatea instalaţiilor de amoniac au la bază o mare instalaţie de hidrgen.

O celulă cu combustibil este o celulă electrolitică în contracurent. Aceasta este proiectată să genereze energie electrică printr-o reacţie chimică în loc de utilizarea energiei electrice pentru a conduce reacţia chimică.

Celulele electrolitice sînt utilizate în industria chimică de mulţi ani, cel mai bun exemplu fiind celulele pentru produsele clorosodice, în care soda caustică şi clorul sînt produse din sare gemă. Mai de mult, electroliza a fost utilizată pentru producerea hidrogenului folosit în producerea amoniacului. Celula cu hidrogen drept combustibil este pur şi simplu o celulă de electroliză optimizată pentru grăbirea procesului hidrogenului electrolitic în contra curent.

Celulele cu combustibil sînt capabile să transforme energia chimică în energie electrică cu pierderea minimă de căldură, iar eficienţa energiei acesteia poate fi mai înaltă în comparaţie cu cea produsă prin staţii de energie termică convenţionale bazate pe generatoare dinamice conduse cu turbine cu abur.

In prezent, cinci tipuri principale de celule cu combustibil sînt importante la scară industrială şi anume: celule pentru clorosodice (AFC), pentru acid fosforic (PAFC), pentru oxizi solizi (SOFC), pentru electrolit polimeric solid (SPEFC) şi celulele cu combustibil pentru carbonat topit (MCFC).

In tabelul 1 sînt prezentate o serie de date importante ale acestor tipuri de celule.

In toate cazurile, în care hidrogenul este implicat ca sursă de energie, reacţiile chimice, care au loc, sînt simple. Pentru AFC se pot prezenta astfel:

$$H_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2e^-$$

la anod

$$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$$

la catod

Tabelul 1

TIPURI DE CELULE CU COMBUSTIBIL

Tipul	Combustibil	Electrolitul	Temperatură de funcţionare	Costul materialelor, $/kw
AFC	H_2 pur	NaOH/KOH	100	15
PAFC	H_2 (cu CO_2)	Acid orto fosforic	200	150
SOFC	H_2 şi CO sau CH_4	Oxizi cu ioni conductibili (ZrO_2 cu Y_2O_3)	800-1000	135
SPEFC	H_2 (cu CO_2)	Membrane polimerice cu ioni conductibili (ex. Nafion)	100	500
MCFC	H_2 şi CO sau CH_4	$KLiCO_3$ topitură	650	50

Celula cu combustibil poate fi caracterizată în termeni simpli, ca două reactoare electrochimice legate prin conducte pentru transportul electronilor, ionilor etc, de la un reactor la altul. Hidrogenul (din combustibili fosili) şi oxigenul (din aer) sînt alimentate la celulă şi este generată electricitatea. Secretul succesului la scară industrială depinde de furnizarea hidrogenului la un cost eficient şi proiectarea unui generator la un cost accesibil. Hidrogenul, care este în prezent combustibilul cel mai practic pentru aplicaţiile celulelor cu combustibil la scară industrială, este relativ scump, în special în formă pură, în volum mare. Deoarece celulele cu combustibil presupun în construcţia lor materiale scumpe, sînt utilizate în aplicaţii de tehnică înaltă, ca de exemplu pentru generarea energiei electrice în programele spaţiale. Insă materialele scumpe şi sursele scumpe de hidrogen, punctează calea spre aplicaţii la scară industrială în viitor.

De exemplu, un avans în ştiinţa materialelor a fost deja realizat prin înlocuirea electrozilor din platină cu cei făcuţi din cărbune, acoperiţi cu o cantitate minimă de metale nobile devenind astfel deosebit de ieftini.

Celulele cu combustibil (mai frecvent tipul AFC) cu o producţie de peste 50 kW, au devenit ca o alternativă pentru acumulatori ca sursă directă de energie electrică pentru maşinile mobile cum ar fi camioanele cu autoîncărcător cu furcă, automobilele electrice şi vehiculele pentru explorări spaţiale. Incă din anii '60, au fost realizate celule mari cu combustibil tip AFC, de peste 200kW pentru submarine.

Deşi nu există încă instalaţii la scară industrială, dezvoltarea tehnologiei în acest domeniu s-a evidenţiat. Celulele tip AFC, au fost pe nedrept neglijate, însă pe baza studiilor efectuate Royal Institute of Technology din Stockholm , s-a ajuns la concluzia că aceste celule probabil vor avea o bună şansă de a concura cu alte tehnologii apărute (generatoare de energie electrică) cum ar fi instalaţiile cu ciclu de energie combinat. Aceste concluzii se bazează pe următoarele argumente:

-generatoarele AFC sînt incontestabil mai eficiente;

-datorită condiţiilor de funcţionare blînde au perspective de durată mare de funcţionare;

-costurile ciclului de viaţă al acestora sînt mult mai scăzute decît opţiunile la temperaturi înalte.

Celula cu combustibil alcalină este cea mai avansată şi sistemul cu celulă cu combustibil este cel mai puţin costisitor. Dacă se compară caracteristicile unui sistem de generare a energiei electrice pe bază de AFC cu fluxul tehnologic al instalaţiei de amoniac, asemănarea este remarcabilă. In ambele cazuri, aproximativ 70% din capital este destinat producţiei de hidrogen necesar ca materie primă în cazul producerii amoniacului.

Intr-o instalaţie de amoniac, ultima secţiune este reactorul de sinteză şi echipamentul auxiliar realizează bucla de sinteză; în instalaţia de energie AFC corespondentul este seria (stack) de celule cu combustibil.

Multe instalaţii de amoniac din anii '70, cu diferite grade de modificări ulterioare, mai există încă în funcţiune şi sînt candidate potenţiale pentru transformare în instalaţii care vor funcţiona cu celule cu combustibil.

Deşi există asemănări între proiectele instalaţiilor de amoniac şi ale instalaţiilor de generare a energiei AFC, există diferenţe în ceea ce priveşte calea utilizată în funcţionarea instalaţiei pentru a obţine performanţele optime. Stabilitatea este ideală în instalaţiile de amoniac; schimbările ratei de funcţionare şi chiar mai mult, opririle şi pornirile, sînt de dorit să fie evitate, dacă este posibil. Chiar atunci cînd toată producţia din instalaţia de amoniac este destinată consumului "on site", sînt necesare capacităţi de depozitare intermediară pentru amoniac pentru a avea siguranţa că, în cazul unei opriri a instalaţiei din anumite motive, aceasta să poată funcţiona imediat după remediere.

In contrast cu amoniacul, electricitatea nu poate fi depozitată într-un rezervor însă poate fi transportată continuu din instalaţie prin "conductă".

Cu cîţiva ani în urmă, Royal Institute of Technology - Kungl Tekniska Hogskolan (KTH) din Suedia a făcut un studiu referitor la o instalaţie de amoniac cu o capacitate de 50mii t/an la Köping.Instalaţia utilizează ca materie primă fracţii grele cu conţinut înalt de sulf, 3% din sulf fiind recuperat ca acid sulfuric. S-a utilizat sistemul Selexol pentru îndepărtarea dioxidului de carbon bazat pe absorţia fizică. S-a realizat un studiu de fezabilitate teoretic pentru transformarea acesteia în instalaţie de energie electrică AFC. Viabilitatea teoretică a acestei opţiuni a fost demonstrată.

In plus KTH a studiat proiectarea instalaţiilor AFC cu cogenerare, utilizînd căldură reziduală pentru încălzirea districtului suburbiilor Stockholmului.

Eficienţă şi consideraţiuni economice

Atracţia de bază a celulelor cu combustibil cu rol degenerator de energie electrică este eficienţa electrică relativ înaltă, îndeosebi în cazul AFC.Instalaţiile de amoniac din anii '80 au o eficienţă termică de aproximativ 70%,(LHV)-circa 25 GJ /t şi alte dezvoltări tehnice în prezent în progres pot îmbunătăţi eficienţa la 90%. Se estimează că generatoarele de energie electrică cu celulă cu combustibil bazate pe tehnologiile amoniacului din anii '80 pot avea o eficienţă electrică de peste 50% (LHV).

Tehnologiile moderne din anii '90 se aşteaptă să mărească acest procent la 65% şi peste.

Considerînd costul investiţiilor fixe într-o instalaţie de amoniac de 1000 t / zi pe bază de gaze naturale la 105 mil.$, o staţie AFC de generare a energiei electrice bazate pe aceasta poate genera 215 MW din energia chimică echivalentă şi o producţie de energie electrică netă de 163 MW.

Deoarece 20-30 % din investiţiile instalaţiei de amoniac sînt destinate buclei

sintezei, incluzînd comprimarea, restul investiţiilor reprezintă aproximativ 70-75 % din cifra de mai sus, adică 80 mil.$. Costurile instalaţiei cu celulă cu combustibil şi de condiţionare a energiei electrice sînt estimate la aproximativ 150 $ /KW, fiind exclus costul seriei (stacks) de celule cu combustibil, precum şi seria AFC (100$ /kW).

Investiţiile totale pentru energia electrică produsă, de 163 MW-sînt deci de aproximativ 120 mil.$ sau mai puţin de 750 $ /kW, incluzînd primul set de serii de celule.

Este prevăzută o durată obişnuită de funcţionare de aproximativ 40 000 h continuu (~5 ani), însă în practică, instalaţia pierde aproximativ 10% din eficienţă după un an, astfel că, mai frecvent, înlocuirea devine necesară pentru funcţionarea optimă. Costul înlocuirii seriei de celule pe an de 100$/kW, trebuie să fie considerat ca o parte normală din costurile de funcţionare. Generatoarele AFC sînt totuşi capabile să funcţioneze pe o bază de 330 zile pe an. Aceasta nu este valabil în cazul instalaţiilor nucleare care sînt oprite 2 luni în fiecare an.

S-a estimat că la un cost al investiţiei de 1 000$/kW sau mai puţin, cu costul gazelor naturale peste 4$/mil. Btu, poate fi asigurat costul generării puterii între 0,06$-0,08$/ kWh.

In prezent, o eficienţă electrică de 60% şi peste poate fi atinsă, incluzînd instalaţiile AFC la scară industrială bazate pe gazele naturale.

In viitor, utilizarea, din ce în ce mai mult, a co-generării în procesele industriale va duce, paralel, la industria de generare a energiei electrice. Companiile cele mai mari din lume sînt deja considerate producători importanţi de energie electrică. Există diverse punţi între gazele naturale, amoniac şi celulele cu combustibil şi conceptul de retehnologizare a instalaţiilor de amoniac pentru generarea energiei electrice este numai unul din exemple.

Nitrogen, nr. 196, mar./apr. 1992, p.36

L.P.

Sprijinirea cercetării biotehnologice

Ministerul pentru Cercetare din Germania va aloca pînă în 1996 22 mil DM pentru 11 grupe de cercetare din domeniul biotehnologiei, din fosta R.D.G.. După cum declară reprezentanţii ministerului, fondurile amintite vor fi alocate în vederea restructurării cercetării şi axării acesteia pe domenii noi de activitate. Vor lua parte la aceste cercetări 28 oameni de ştiinţă şi 22 doctoranzi din Berlin, Leipzig şi Halle. Au fost înaintate ministerului amintit 50 propuneri de proiect.

Chemische Rundschau, 45, nr.25, 1992, p.1

R.S.

Refolosirea catalizatorilor utilizaţi pentru diminuarea nocivităţii gazelor de eşapament

Un specialist de la firma Degussa AG a declarat că 80% din catalizatorii pentru gaze reziduale de automobil urmează să fie refolosiţi. La punerea în aplicare a acestei idei participă specialişti de la firmele Degussa AG, Frankfurter Chemie- und Edelmetallunternehmen, Deuma Deutsche Erz- und Metallunion GmbH, Hannover(Hanovra), MG Metall und Recycling GmbH, Frankfurt, C. -H. Scholze KG, Esslingen şi Zimmer Schrott- und Metallhandels GmbH din Hiirth.

Elementul central în sistemul de prelucrare, demontare, pregătire a catalizatorilor uzaţi îl reprezintă instalaţia de separare a metalelor preţioase din cadrul fabricii de prelucrare a metalelor din Hanau, care aparţine firmei Degussa.

Aici a fost pus în funcţiune un cuptor electric care lucrează la temperaturi înalte. Conform declaraţiilor unui specialist de la firma Degussa, prin aplicarea noii tehnologii se pot extrage din catalizatorii uzaţi metale rare cu o puritate de 99,99%.Monolitul ceramic al unui catalizator conţine în medie 1,5 g platină şi 0,3 g rodiu. Aceasta corespunde unui preţ de 65 mărci (conform cursului pieţii la momentul respectiv).

In fosta R.D.G existau în 1991 10,1 milioane autovehicule prevăzute cu astfel de catalizatori. După părerea specialiştilor, dacă în 1991 s-au refolosit în Europa 200 000 catalizatori, în 1995 se vor refolosi probabil un milion, iar în anul 20 00 opt milioane catalizatori.

Piesele ceramice sînt măcinate în instalaţia de separare a metalelor preţioase a firmei Degussa pînă la o dimensiune a granulei de un milimetru. Granulele împreună cu diverse tipuri de metale colectoare se topesc într-un cuptor cu arc electric, la o temperatură de 1600°C. Metalele preţioase se depun pe partea inferioară a cuptorului împreună cu metalele colectoare. Printr-un proces chimic se obţine platină în proporţie de 90% şi rodiul în proporţie de 80%.

Chemische Rundschau, 45, nr.25, 1992, p.4

R.S.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Sinteza şi proprietăţile fluorescente ale diporfirinelor metalate selectiv, care posedă grupări acceptoare de electroni. Compuşii artificiali, model de tip clorofil-(sau porfirin-)chinonă, au fost studiaţi în scopul corelării proprietăţilor lor fotofizice cu parametrii structurali. S-au analizat sinteza şi spectrele de fluorescenţă în stare staţionară ale acestor compuşi, cum ar fi diporfirinele metalate selectiv şi care conţin grupe acceptoare de electroni. Elementul esenţial al sintezei îl constituie introducerea unei grupări voluminoase 2,6-bis(benzoiloxi)-fenil la una dintre extremităţile nucleului diporfirinic. Această grupă asigură regioselectivitatea inserţiei metalului, care preferă nucleul porfirinic mai puţin împiedicat steric. Spectrele de fluorescenţă de stare staţionară arată că starea excitată de singlet a porfirinei, ca bază liberă, suferă un proces de stingere a fluorescenţei, datorat grupei acceptoare de electroni. Se discută un mecanism posibil de "superschimb" al transferului electronic pe un domeniu extins.

NAGATA, T., Bull.Chem.Soc. Jpn., **64**, nr.10, 1991, p.3005

C.M.

Cromatografia lichidă de înaltă performanţă (HPLC). În această lucrare se discută principalele necesităţi ale coloanelor cu diametru mare pentru cromatografia lichidă de înaltă performanţă şi anume compresia umpluturii şi realizarea unei distribuţii a curgerii laminare.

Sînt descrise construcţia şi cîteva date caracteristice ale echipamentelor industriale. Se prezintă de asemenea problemele fundamentale ale eficienţei economice, parametrii, care influenţează capacitatea de producţie, criteriile de selectare a materialului pentru umplutură şi a eluentului.

Sînt conturate pe scurt metodele de bază pentru optimizarea procesului.

BÉKÁSAY, S., şi SZEPESY, L., Magyar Kémikusok Lapja, **47**, nr.5, 1992, p.185.

S.C.

Hidrogenarea naftalinei pe catalizator Co-Mo/Al_2O_3. Un rol deosebit de important în reacţia de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice îl au catalizatorii reduşi şi sulfuraţi. A fost studiată activitatea catalizatorilor Co-Mo/Al_2O_3 reduşi şi sulfuraţi, în reacţia de hidrogenare a naftalinei. Catalizatorul redus a fost elaborat pentru a avea o activitate superioară.

Hidrogenarea naftalinei decurge în două etape, astfel încît în prima etapă se obţine tetralina, iar în a doua etapă, în care naftalina este complet hidrogenată, se obţine decalina. Decalina are doi izomeri cis şi trans. Formarea, cis-decalinei poate fi explicată prin adiţia hidrogenului la legătura dublă obişnuită a moleculei. Trans-decalina este formată pe calea chemosorbţiei heterolitice a hidrogenului şi hidrogenarea are loc în poziţii opuse în moleculă.

GÁRDOS, GY., RÉDEY, A., HUSZÁR, GY. Magyar Kémikusok Lapja, **47**, nr.4, 1992, p.148.

S.C.

CHIMIE ANORGANICĂ

Dezvoltarea procedeului de eliminare şi recuperare a fosforului din apele reziduale, cu un nou adsorbant. Desorbţia fosfatului şi regenerarea adsorbantului. În studiu este prezentat un adsorbant superior pentru eliminarea fosforului anorganic din apele reziduale. De asemenea, s-au cercetat metode fezabile pentru desorbţia fosfatului şi regenerarea adsorbantului uzat. Pentru desorbţie s-a utilizat soluţie de hidroxid de sodiu 1 mol/l.

Mai mult de 85% fosfat a fost desorbit uşor prin circularea soluţiei de hidroxid de sodiu în coloană şi s-a obţinut astfel soluţie concentrată de fosfat.

Adsorbantul a fost regenerat suficient prin circularea soluţiei amestecate de sulfat de aluminiu şi acid sulfuric în coloană, după desorbţie. Adsorbantul regenerat are o capacitate de adsorbţie de peste 80% din capacitatea adsorbantului iniţial, pe o durată de 20 cicluri de reutilizare.

KOHEI URANO, Ind.Eng.Chem.Res., **31**, 1992, p.1510

M.C.

Proprietăţile suprafeţei unui nou tip de adsorbant pe bază de MnO_2 preparat pe un suport solid II. În adsorbantul format pe suprfaţa unui suport solid (MnO_2/ CLI) valoarea *p*H-ului care favorizează procesele de adsorbţie este totdeauna superioară valorii *p*H-ului la suprafaţa suportului înainte de depunerea adsorbantului, astfel încît legarea ionilor metalici este un proces favorizat. Ionii metalici sînt adsorbiţi pe suprafaţa MnO_2 hidratat ca ioni hidrataţi liberi şi protonii sînt eliberaţi. Numărul protonilor este determinat prin migrarea protonului şi prin procesul de schimb ionic M^{2+}/H^+. Ionii metalici formează complecşi cu grupurile de la suprafaţa sorbantului MnO_2/CLI. Procesul poate fi descris prin ecuaţia Kurbatov.

Pe baza rezultatelor s-a stabilit că acea migraţie protonică, schimbul ionic, cît şi reacţia de formare a complexului pot fi separate ca ele să continue simultan. Numărul de protoni eliberaţi în timpul adsorbţiei ionilor metalici şi constanta de echilibru constant, depind de cantitatea de adsorbant adică de numărul de grupe active. Adsorbţia din soluţii diluate (0,1-2 mol/dm^3), a fost descrisă de ecuaţia izotermică Langmuin. Rezultatele arată că valoarea la saturaţie (T) şi valorile(b) caracteristice naturii substanţei şi relaţiile energetice, depind de numărul grupelor active.

POLYAK, K., MAIXNER, J., MLAVAY, J., Magyar Kémiai Folyóinat, **98**, nr.4, 1992, p.133

S.C.

Analiza numerică a sintezei în plasmă termică a NO şi a descompunerii în plasmă termică a CO_2. Calculele teoretice realizate asupra formării NO din N_2 şi O_2 şi descompunerii CO_2 la CO în plasmă termică de Ar s-au realizat utilizînd două modele : un model bi-dimensional care ţine cont de distribuţia radială a vitezei, temperaturii şi concentraţiei şi un model unidimensional.

Rezultatele cu modelul bidimensional sînt în concordanţă cu rezultatele experimentale pentru ambele sisteme; rezultatele obţinute cu modelul unidimensional concordă cu rezultatele

experimentale de la descompunerea CO_2, dar sînt mai mici decît rezultatele experimentale de la sinteza NO. Diferenţa aceasta se atribuie dependenţei de temperatură şi vitezei de descompunere a celor 2 produşi de reacţie NO şi CO.
Valoarea optimă de răcire a putut fi estimată din variaţia axială a conversiei.
SEKIGUCHI, H., International Chemical Engineering, **32**, nr.2, 1992, p.321

M.C.

CHIMIE ORGANICĂ

Monometilarea esterilor activaţi şi a tiofenolului cu diferiţi agenţi de alchilare în condiţii de cataliză prin transfer de fază gaz-lichid (GL-PTC). Lucrînd în condiţii GL-PTC, s-au raportat reacţiile lactonelor şi esterilor activaţi cu dimetilcarbonat şi ale tiofenolului cu esteri de metil şi etil; se obţin în mod selectiv derivaţi monometilaţi. Reacţiile s-au realizat în condiţii de curgere continuă utilizîndu-se un pat de catalizator constituit pe suport PEGs (în cazul lactonelor şi esterilor activaţi) sau o sare clasică de onium (în cazul tiofenolului) şi o bază drept co-catalizator. Procedeul se bazează pe un catalizator clasic de transfer de fază (pot fi folosiţi polietilenglicoli, PEGs) distribuit pe un suport solid, care poate conţine un co-catalizator, ca de exemplu, o bază.
Faza lichidă a catalizatorului absoarbe reactivii din faza gazoasă şi apoi iniţiază reacţia; produşii difuzează într-o fază gazoasă şi părăsesc reactorul. Reacţiile executate în condiţiile GL-PTC sînt cele care constau în utilizarea carbonaţilor alchilici şi dimetilcarbonatului (DMC); se elimină astfel dimetilsulfatul toxic.
Ecuaţia generală este :

$$XY + (CH_3O)_2CO \rightarrow Y\text{-}CH_3 + CO_2 + CH_3OH$$

unde XY este un compus acid, care în prezenţă de bază dă anionul Y^-. Conform ecuaţiei fenolii dau metileteri, mercaptanii dau tioeteri, mono-N-metilanilinele şi arilacetonitrilii dau mono-C-metilderivaţi. Reacţiile au loc la presiune atmosferică şi temperatură de 180^0C. Amestecul reactiv lichid este trecut continuu prin reactor.
Amestecul lichid devine gazos la intrarea în reactor. Produşii sînt recuperaţi prin condensare şi analizaţi prin gaz cromatografie. O reacţie tipică în condiţiile GL-PTC este α-metilarea selectivă a γ-butirolactonei. Reacţia γ-butirolactonei cu dimetilcarobantul are loc timp de 40 h şi se obţine un efluent ce conţine 60,8% γ-metil-butirolactonă, GL-PTC poate fi folosită pentru reacţii noi la temperaturi înalte şi cu un masiv transfer de fază în absenţa solvenţilor; de asemenea se folosesc agenţi de alchilare netoxici în condiţiile unei curgeri continue.
SELVA, M., La Chimica & L'industria, nr.12, 1991, p.919

M.C.

Decolorarea cu ozon a coloranţilor azoici complecşi de cupru. Reactivităţile coloranţilor faţă de ozon au respectat următoarea ordine : Acid Blue 74> 1-(2-hidroxifenilazo)-2-naftol-3,6-disulfonat de disodiu > Direct Yellow 12> Acid Orange 7> disodiu 1-fenilazonaftalin-3,6-disulfonat-2,2-diolat de cupru (II)> Mordant Red 3> Basic Green 4. Reacţia disodiu-1-fenilazonaftalin-3,6-disulfonat-2,2-diolatului de cupru(II) cu ozonul a fost întîrziată prin introducerea de grupări atrăgătoare de electroni şi a grupei 8-sulfonat. Colorantul sulfonat de potasiu a fost mai puţin reactiv decît sulfonatul de sodiu. Ozonizarea 1-fenilazonaftalin-2,2'-diolatului de cupru(II) a condus la formarea de fenol, 2,-naftol şi anhidridă ftalică.
MATSUI, M., Bull.Chem.Soc.Jpn., **64**, nr.10, 1991, p.2961

C.M.

Viscometria polimerizării izoterme a uretanilor. S-au studiat valorile viscozităţii polibutadienei cu grupe hidroxil terminale (produs original al Indian Space Research Organization, utilizat ca liant pentru carburanţi solizi pentru rachete), drept poliol, la diferite temperaturi; s-au analizat modificările, în condiţii izoterme, ale viscozităţii în timpul reacţiei de întărire a acestui polimer cu toluendiizocianat, cu şi fără catalizator şi cu un material de umplutură (carbonat de calciu), ca şi efectul temperaturii asupra acestei reacţii. Dependenţa viscozitate-timp a reflectat o comportare anormală explicabilă pe baza efectelor contrare ale fenomenului de dizolvare şi reacţiei ce se desfăşoară concomitent în sistemul poliuretan-poliol-toluendiizocianat.
REJI, J., ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., **64**, nr.10, 1991, p,3153

C.M.

Studii asupra implantării de ioni şi proprietăţile electrice ale filmelor de poliacetilenă. S-au studiat efectele implantării de ioni pe filmele de poliacetilenă, PA cu Ar^+, Fe^+, Cl^+, I^+, Na^+ şi K^+ în intervalul energetic 15-30kev. Schimbările filmelor de PA în ceea ce priveşte conductivitatea electrică, datorată dopării chimice şi implantării de ioni, în funcţie de structura lor şi adîncimea profilelor de impurităţi, au fost măsurate prin (ATR/FTIR) în infraroşu şi spectrometrie Rutherford cu retrodifuziune (RBS). S-au folosit 4 probe tehnice.
În toate cazurile, implantarea de ioni activi produce aceleaşi efecte ca doparea chimică. Este observată formarea de joncţiuni p-n la interfaţa regiunii implantate şi substratului de PA dopat chimic. Este de asemenea discutat mecanismul procesului de interacţiune între fascicolul de ioni şi polimer.
LIN SEN-HAO, Science in China, **35**, nr.1, 1992, p.10

M.C.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Purificarea gazelor cu apa oxigenată. Apa oxigenată este un oxidant ideal, care prin reacţie cu aerul se descompune în oxigen şi apă fără a produce rezidii poluante în mediul înconjurător şi mai ales în apele freatice. Totodată este uşor depozitabilă şi dozabilă. Aceste proprietăţi au determinat firma Degussa împreună cu firma constructoare de utilaje, să întreprindă cercetări pentru realizarea de instalaţii pentru purificarea cu ajutorul apei oxigenate a gazelor cu conţinut de bioxid de sulf şi oxizi de azot. Aceste instalaţii sînt destinate unei purificări înaintate şi urmează a fi adăugate ca o ultimă treaptă a instalaţiilor de purificare existente. Acest mod de funcţionare asigură consumuri foarte reduse de apă oxigenată.
Bioxidul de sulf reacţionează cu apa oxigenată foarte repede rezultînd acidul sulfuric. Sistemul de spălare, prevăzut la intrare cu un filtru pentru reţinerea particulelor, constă dintr-o coloană cu două trepte. În treapta superioară, mai mare, are loc reacţia dintre bioxidul de sulf şi apa oxigenată; aceasta din urmă fiind dozată în circuitul de acid sulfuric. Acidul sulfuric format în treapta superioară curge în treapta inferioară unde se introduce gazul brut. Aici excesul de apă oxigenată este consumat de conţinutul de bioxid de sulf din gazul brut, astfel că de la bază se evacuează o soluţie curată de acid sulfuric.
Instalaţia de înlăturare a oxizilor de azot, în continuarea celei de desulfurare, constă din două coloane. În coloana de reacţie gazul brut este adus în contact cu apa oxigenată în stare gazoasă, după care oxizii de azot sînt transformaţi catalitic în

acid azotic, care este apoi separat într-o coloană de absorbţie. Ultimele experimentări au arătat şi o puternică activitate a apei oxigenate asupra dioxinei conţinută în gazele de ardere. Sînt în curs cercetări pentru extinderea procedeului şi pentru eliminarea acestei substanţe.
SOLDAVINI, H. şi VON WEDEL W., Chemische Industrie, nr.1, 1992, p.23

G.N.

Proiecte noi MONSANTO pentru obţinerea acidului sulfuric. Monsanto Enviro-Chem a proiectat peste 700 reactoare de conversie pentru instalaţiile de acid sulfuric cu capacităţi cuprinse între 20 şi 3000 t/zi. Acelaşi proiect de principiu este aplicat în toate instalaţiile. Scopul esenţial este de a obţine conversie maximă per pas, folosind calea cea mai economică.
Un al doilea considerent este de a avea o întreţinere cît mai simplă în limitele unor parametri economici rezonabili.
Ca fabricant atît al catalizatorului cît şi al reactorului, Monsanto se preocupă de costuri, calitate şi eficienţă pentru realizarea proiectului final.
Pot fi oferite două proiecte testate de convertizor, unul oţel carbon/fontă şi altul oţel inoxidabil. Ambele tipuri de convertizoare sînt disponibile la dimensiuni ale diametrelor mai mari de 15 m. Convertizoarele axiale convenţionale cu corpul din oţel carbon şi suporţi din fontă sînt încă cele mai utilizate proiecte în multe ţări. Aceasta deoarece în regiunile unde oţelul inox nu este disponibil, costul pentru importul acestuia duce la o sporire expansivă a costului convertizorului.
Proiectul pentru convertizorul din oţel inox are numeroase avantaje tehnice faţă de cel pentru oţel carbon/fontă. Convertizoarele din oţel inox pot fi utilizate la gaze de concentraţie ridicată, peste 12% SO_2, fără riscul de avarie datorat temperaturii mari a gazelor. Nu este necesară aluminizarea.
Datorită rezistenţei sporite, oţelul inoxidabil 304 permite de asemenea optimizarea reglementărilor per pas. De exemplu, pasul 1 (patul de catalizator 1) poate fi plasat la nivelul solului permiţînd curăţarea mai rapidă a gazului.
În primul stadiu la baza reactorului nu sînt probleme structurale care să fie evitate prin mărirea diametrului în stadiul al doilea, dacă s-au cerut stadiile catalitice următoare. Aceasta permite folosirea paturilor de catalizator mai puţin adînci în primul stadiu, cu căderea de presiune mai mică pe pat şi viteze inferioare, astfel că timpul de retenţie al gazului sau al oricărui alt fluid pe patul de catalizator nu necesită, afară de cazul cînd este cerut, să fie redus.
xxxSulphur, nr.219, martie-aprilie 1992, p.37

C.I.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Caprolactama de înaltă puritate prin cristalizarea din topitură. În ultimii ani a crescut puternic necesarul de caprolactamă de înaltă puritate folosită în special la fabricarea poliamidelor de mare viscozitate. Sistemele de purificare utilizate pînă acum, bazate pe distilarea în vacuum, sînt foarte energofage.
Firma "Enco Engineering, A.G" din Elveţia a făcut cunoscut un nou procedeu de purificare bazat pe trecerea din faza de topitură în faza cristalină fără folosirea de solvenţi, realizînd practic o ultrapurificare.
Din punct de vedere energetic cristalizarea prezintă un mare avantaj faţă de distilare deoarece pe de o parte căldura de topire este mai mică decît căldura de evaporare, iar pe de altă parte cristalizarea are loc la presiunea atmosferică.
Procedeul de purificare se realizează practic prin combinarea unei cascade de recipienţi cu agitaţie în care se realizează o creştere lentă a cristalelor urmată de filtrarea în filtre centrifuge în care se efectuează spălarea cristalelor. Faptul că temperatura de topire a caprolactamei (60^0C) este relativ apropiată celei a mediului ambiant facilitează mult conducerea izotermă a procesului.
După datele furnizate de Enco, noul procedeu de purificare poate fi integrat cu uşurinţă în instalaţiile de caprolactamă existente.
xxxChemische Industrie, nr.1, 1992, p.41

C.I.

Lacuri pulbere. Producţia de lacuri pulbere se găseşte de mulţi ani într-o continuă şi rapidă creştere. Numai în Germania volumul producţiei acestui tip de lacuri a crescut în ultimii 12 ani de şase ori şi s-a dublat faţă de anul 1985 ajungînd la 37500 t/an în 1990. Această cantitate cu un conţinut de 100% substanţe solide (60-70% liant, 38-26% pigmenţi şi materiale de umplutură, 2-4% aditiv) înlocuieşte o cantitate de două ori şi jumătate mai mare - circa 100000 t de lac fluid care conţine circa 50% solvenţi organici.
În afara presiunii exercitate de legile de protecţia mediului, care vor acţiona şi în viitor în favoarea măririi producţiei, extinderea folosirii lacurilor pulbere se datorează avantajelor economice, precum:
-randamentul la material folosit este de 89%, întrucît pierderile de pulverizare sînt evitate;
- investiţiile şi costurile curente pentru instalaţiile de lăcuire sînt mai scăzute, deoarece dispare necesitatea aparaturii de purificare a aerului şi de evacuare a reziduurilor, iar posibilităţile de automatizare sînt mărite;
- activitatea de aplicare este mai uşoară, obţinîndu-se într-o singură operaţie un strat fără pori cu grosimea de 40 pînă la 80 μm. Principalele sortimente de lacuri pulbere fabricate în Europa sînt reprezentate de :
. pulberile hibrid epoxi-poliester cu o bună utilizare generală
. pulberea poliesterică TG1C (izocianurat de triglicidil cu o bună rezistenţă la intemperii). Lacurilor pulbere li se deschid largi perspective atît sub aspectul extinderii sortimentale cît si al domeniilor de utilizare, dintre care industria automobilelor reprezintă sectorul cel mai important.
Pentru aceasta cercetarea de specialitate şi-a îndreptat activitatea spre:
. reducerea stratului la 50 μm
. uniformitatea stratului de lac printr-o încărcare mai uniformă a particulelor şi prin optimizarea pistoalelor de aplicare
. îmbunătăţirea rezistenţei mecanice (faţă de sgîrieturi) şi a celei faţă de agenţii chimici.
ROHE, D., Chemische Industries nr.1, 1992, p.32

G.N.

MEDICAMENTE

Studii de preformulare ale acidului mefenamic. Deoarece acidul mefenamic - cel mai puternic agent analgezic antiinflamator - are o solubilitate redusă în mediu apos, s-a investigat efectul diferitelor concentraţii de polietilenglicol, în prezenţa sau absenţa avicelului şi a diverselor tehnici (în special : amestecarea fizică (a) coprecipitarea (b), evaporarea cu detentă (c) şi stratul fluidizat), asupra dizolvării şi biodisponibilităţii acidului mefenamic condiţionat sub formă de capsule şi comprimate. În cadrul studiului respectiv s-a constatat că pe măsura creşterii proporţiei de polietilenglicol, în capsule preparate prin tehnicile *a, b* şi *c*, creşte şi gradul de dizolvare al acidului mefenamic. Dizolvarea respectivei substanţe medicamentoase, din capsule şi comprimate conţinînd polietilenglicol şi avicel, a fost următoarea 1:2:2

1:1:1 1:0,5:0,5. Cele mai bune rezultate, în privinţa dizolvării, s-au obţinut în cazul aplicării tehnicii c deoarece substanţa medicamentoasă, în acest caz, înveleşte, în mod succesiv, nucleul de avicel, alcătuind o structură fină cu o suprafaţă specifică mare. Rezultatele studierii biodisponibilităţii acidului mefenamic, reprezentate grafic, au pus în evidenţă faptul că acesta a fost absorbit rapid din capsulele şi comprimatele condiţionate pe baza formulelor de fabricaţie propuse, iar concentraţiile plasmatice maxime au fost atinse, în cazul capsulelor, comprimatelor şi produsului comercial după 1,5,2 şi 3 h.

YOUSSEF, M.K. şi ZEIN, E.E., Pharm.Ind., **54**, nr.4, 1992, p.373

M.M.

Fotoinstabilitatea medicamentelor.Com.4 şi 5. Se cunoaşte faptul că principalul fotoprodus al nifedipinului, în formele medicamentoase finite, este analogul nitrozofenilpiridina . Investigîndu-se produşii de descompunere ai nifedipinului, după iradiere, în soluţii macromoleculare, s-a putut detecta numai o mică cantitate de analog, (nitrozofenilpiridina).

Alţi fotoproduşi, care pot fi detectaţi, după iradierea nifedipinului, în stare solidă, se pot forma prin încălzirea analogului, nitrozofenilpiridina. Acesta din urmă este, de asemenea, un intermediar de descompunere al nifedipinului, sub acţiunea luminii ultraviolete, caz în care se obţine în final analogul nitrofenilpiridina. Investigîndu-se fotoinstabilitatea corticosteroizilor, în formele medicamentoase finite, s-a constatat că este posibil să aibă loc fotodegradarea acestora, dependent de caracteristicile de absorbţie. În cazul dizolvării corticosteroizilor este posibil, de asemenea, să aibă loc o scădere a conţinutului acestora în preparatele de uz local. S-a demonstrat că se poate obţine, cu succes, o stabilizare a corticosteroizilor cu substanţe posedînd capacitate mare de absorbţie, în domeniul cuprins între 100 şi 350 nm.

VON THOMA, K. şi KERKER, R., Pharm.Ind., **54**, 1992, nr.5, p.465; nr.6, p.551

M.M.

Efectul agenţilor diluanţi asupra proprietăţilor comprimatelor de acid acetilsalicilic şi paracetamol, preparate prin comprimare directă. Iniţial, s-au obţinut prin comprimare directă comprimate conţinînd drept ingrediente active : paracetamol şi acid acetilsalicilic şi drept ingrediente auxiliare : Ludipress, Avicel PH 102 Granulatum simplex, amidon de porumb, stearat de magneziu şi acid stearic.

Analizîndu-se efectul diverşilor diluanţi asupra proprietăţilor respectivelor comprimate obţinute, s-a constatat că acestea sînt influenţate atît de tipul cît şi de cantitatea de diluant. Caracterizarea tehnologică a comprimatelor preparate s-a efectuat pe baza analizei: masei, rezistenţei la rupere şi timpului de dezagregare, iar vitezele de dizolvare s-au examinat in vitro. Pe baza parametrilor cinetici s-a constatat că tipurile de agenţi diluanţi au influenţat eliberarea substanţei medicamentoase din comprimate. De asemenea s-a observat că vitezele de eliberare a comprimatelor, conţinînd Ludipress, au fost mai mari decît cele ale preparatelor comerciale de paracetamol şi acid acetilsalicilic, în cazul cărora s-a presupus că nu au fost obţinute prin tehnologia comprimării directe.

SENJKOVIC, R., BĆIREVIC, M. şi USMIANI, I., Pharm.Ind, **54**, 1992, nr.6, p.555

M.M.

Colaborare în domeniul cercetării, în vederea combaterii congestiei cerebrale. Se are în vedere colaborarea dintre specialişti ai firmei BASF, cercetători de la Institutul Max-Planck şi cercetători de la Universitatea din Heidelberg, în ceea ce priveşte cercetarea mecanismelor receptorilor glutamatici, care reglează fluxul ionilor de calciu spre celulele creierului. S-a arătat că în cazul congestiei, din celulele moarte se elimină o cantitate foarte mare de calciu. Acest fenomen, care se desfăşoară pe durata cîtorva secunde, implică distrugerea unui număr mare de celule din zona respectivă. Dacă s-ar putea interveni prin intermediul unui medicament, care să regleze fluxul de calciu, numărul cazurilor de congestie s-ar reduce.

xxxChemische Rundschau, **45**, nr.29, 1992, p.4

R.S.

PETROCHIMIE

Situaţia gazelor naturale în Europa. La congresul Internaţional, ce a avut loc în perioada 23-25 octombrie 1991 la Amsterdam, s-a discutat în cadrul unui seminar şi problema gazului metan.

Gazele naturale constituie a doua sursă importantă de energie primară în Europa occidentală.

În prezent, consumul de gaz metan este de 300 $\cdot 10^9 m^3$/an şi se prognozează ca în anul 2010 să atingă valori de 400 $\cdot 10^9$ pînă la 650 $\cdot 10^9 m^3$/an.

Necesarul de energie în Europa occidentală depăşeşte cu mult capacitatea de extracţie a gazului metan, ţiţeiului şi cărbunelui. Pe baza consumului actual din Europa, rezervele proprii de gaze naturale s-ar epuiza în următorii 15 ani, ceea ce impune luarea unor măsuri severe de protejare a acestor rezerve şi descoperirea unor noi furnizori.

În vederea unor strategii în acest scop, pentru următorii zece ani în ţările europene, trebuie să se ţină seamă de anumite aspecte cum ar fi : cererea actuală şi viitoare de gaze naturale, furnizorii actuali şi în perspectivă şi distribuţia cît mai raţională.

Factorii determinanţi pentru această creştere a cererii de gaz metan se datoresc atît creşterii populaţiei cît şi nivelului de confort. În articol se prezintă situaţia necesarului de gaz metan în ţările europene în perioada 1970-2010, atît pentru sectorul casnic, cît şi pentru cel industrial.

xxxLa Rivista dei Combustibili, **45**, 11-12 nov, 1991, p.407

S.C.

Nou sistem de protejare a mediului în rafinării. În scopul prevenirii emisiei de particule de la instalaţia de cracare catalitică în strat fluidizat de la Ashland Petroleum Co. din Catlettburg, statul american Kentucky, au fost investite 13 mil. dolari. Sistemul de protecţie este reprezentat de două instalaţii de precipitare electronică, ataşate sistemelor de evacuare atmosferică. Cele două precipitatoare electrostatice vor funcţiona simultan. Operaţiile de curăţire şi întreţinere se vor efectua alternativ, prin funcţionarea la capacitate maximă a precipitatorului rămas în flux. Construcţia va fi realizată de Union Boiler din Nitro, Virginia de Vest, şi va intra în funcţiune spre mijlocul anului 1992.

xxx, Hydrocarbon Processing, aprilie 1992, p.41

C.I.

Creşterea producţiei de metanol în Arabia Saudită. Debutul operaţiunilor de extindere a instalaţiilor de metanol ale Arabiei Saudite, respectiv Saudi Methanol Co. (Ar-Razi) s-a făcut la 31 decembrie 1991. Acest proiect va conduce la dublarea capacităţii de metanol de la Ar-Razi, atingîndu-se nivelul de 1,27 mil. t metrice pe an. Aceasta va deveni cea mai mare capacitate unitară din lume, ridicînd producţia totală din această ţară la 1,97 mil. t metrice pe an. Proiectul de la Ar-Razi este rezultatul înţelegerii dintre Sabic şi un consorţiu de

firme japoneze, în frunte cu Mitsubishi Gas Chemical Co. - care a asigurat licenţa tehnologică. Hotărîrea a fost luată în 1989, urmînd ca Mitsubishi Heavy Industries să contribuie cu proiectul şi contractul managerial, iar Saudi Shinhwa să asigure construcţia propriu-zisă.
xxxHydrocarbon Processing, aprilie 1992, p.41

C.I.

DIVERSE

Combustia deşeurilor în Italia. În acest articol este analizată situaţia deşeurilor în Italia, pe baza rezultatelor societăţilor şi întreprinderilor ce fac parte din Comitetul Naţional Italian pentru cercetări în domeniul incinerărilor. Opinia publică, precum şi amînarea luării unor decizii privind responsabilităţile ce revin în acest domeniu organelor locale şi ministerelor de resort (sănătăţii, mediului, industriei) au întîrziat punerea în funcţiune a noilor instalaţii de incinerare în Italia în decursul ultimilor zece ani.
Pe plan mondial, situaţia prelucrării deşeurilor este prezentată printr-un grafic, din care rezultă că, de exemplu, în S.U.A sînt prelucrate numai 40% din cantitatea totală de deşeuri, în Japonia 68%, iar în ţările din Europa situaţia este diferită, Elveţia ocupînd primul loc cu 80% urmată de Danemarca cu 65%, Suedia 50%, Germania 40%, Franţa 35% şi Italia 10%.
Deşeurile au fost clasificate după provenienţă în deşeuri solide urbane (RSU), deşeuri industriale (RI) precum şi o categorie de deşeuri provenite de la staţiile de epurare a apelor.
În articol sînt descrise trei instalaţii semnificative de pe teritoriul Italiei, ce utilizează trei tipuri diferite de deşeuri şi anume : o instalaţie de incinerare a deşeurilor solide urbane (RSU) cu o capacitate de 500 t/zi, o instalaţie de gazeificare a combustibililor derivaţi din deşeuri (RDF) cu o capacitate de 200 t/zi, precum şi o instalaţie de incinerare a deşeurilor lichide şi gazoase provenite din industria farmaceutică cu o capacitate de 2 t/h.
O mare societate chimică prezintă instalaţiile de incinerare destinate tratării propriilor deşeuri (altele decît cele RDF).
Se mai prezintă, la sfîrşitul articolului, o serie de incineratoare ale deşeurilor (provenite din industria de automobile şi industria chimică) şi a produselor secundare din industria farmaceutică, o parte fiind în funcţiune, o parte în fază de execuţie, iar o parte chiar în fază de proiect.
BEZZECCHERI, M., CAMPAGNOLA, G., ş.a., La Rivista del Combustibili, **45**, nov /dec, 1992, p.371

S.C.

Distrugerea deşeurilor prin incinerare. În Ungaria, la Dorog, este construită o instalaţie pentru incinerarea deşeurilor industriale cu o compoziţie specială avînd o capacitate anuală de 25000 t. Instalaţia utilizează un cuptor rotativ, iar agenţii termici obţinuţi pot asigura aprovizionarea cu energie a împrejurimilor.
Tehnologia aplicată este limitată de cunoaşterea riguroasă a normelor de protecţia mediului.
Pentru asigurarea cantităţii de deşeuri necesare acestea sînt colectate din întreaga ţară. S-au stabilit limitele maxime ale emisiilor din atmosferă cum sînt : clor-maxim 4%; sulf-maxim 3%; azot-maxim 2%; fluor maxim 0,4%; brom-maxim 0,2%.
Sînt prezentate determinările efectuate în noiembrie şi decembrie 1990, precum şi în ianuarie 1991.
Pe baza datelor culese de la instalaţia în funcţiune se va urmări protecţia continuă a mediului, precum şi furnizarea de date necesare pentru proiectarea următoarei instalaţii de incinerare din Ungaria.
OTROK, G., Magyar Kemikusok Lapja, **47**, nr.2, 1992, p.14

S.C.

Protecţia mediului prin metode electrochimice. Sînt discutate metodele electrochimice, de exemplu : recuperarea metalelor şi eliminarea ionilor de metal prin tratarea soluţiilor diluate, efluenţilor şi apei, electrodializă, electroflotaţie şi alte metode electrochimice pentru protecţia mediului înconjurător. Sînt prezentate cîteva exemple de aplicare a reactoarelor electrochimice în controlul poluării. De asemenea, se face o comparaţie între rezultatele relative ale metodelor chimice convenţionale şi metodele electrochimice de tratare a reziduurilor. Sînt prezentate datele de lucru, schema tehnologică şi datele economice ale sistemelor şi proceselor obţinute din întreprinderile actuale.
SZEBÉNYI, E.G., Magyar Kemikusok Lapja, **47** nr.2, 1992, p.53

S.C.

Aprobare pentru o instalaţie biotehnologică. Concernul Ciba-Geigy din Basel a obţinut o aprobare provizorie pentru construirea unei instalaţii biotehnologice care costă 120 mil. franci elveţieni. Constructorul şef al oraşului Basel a respins, în calitatea sa de preşedinte al comisiei pentru recursuri în domeniul construcţiilor, toate argumentele părţilor, care se împotriveau începerii lucrărilor de construcţie respective. Conform celor arătate de un purtător de cuvînt, reprezentanţii concernului Ciba-Geigy urmau să decidă pînă la finele anului 1991 dacă această instalaţie se va construi la Basel sau în altă parte. Dacă se va face apel la alte instanţe juridice, aprobarea definitivă pentru construcţia amintită se poate obţine cel mai devreme în 1994. Se impune luarea unei hotărîri rapide de către comisia de recurs în domeniul construcţiilor, care ar fi, conform aceluiaşi purtător de cuvînt de o importanţă vitală pentru concernul Ciba-Geigy, care va putea astfel realiza la Basel medicamente prin tehnologie genetică. Iniţial urma ca instalaţia biotehnologică amintită să fie dată în folosinţă în 1992.
xxxChemische Rundschau, nr.48, 1991, p.4

R.S.

Reducerea deşeurilor devine un obiectiv prioritar pentru chimiştii americani. Grupul american Du Pont deţine trista faimă a celui mai mare producător de deşeuri toxice, după cum afirmă EPA, agenţia federală a mediului înconjurător. Cele 85 de unităţi ale sale, au generat în 1989, 158 mii t de deşeuri toxice, fiind urmate de cele 33 de unităţi ale firmei Monsanto cu 133 mii t de deşeuri şi de cele 29 de unităţi ale firmei American Cyanamid, cu 92,7 mii t.
În ansamblu, industria chimică este răspunzătoare de mai mult de jumătate din poluarea cu deşeuri toxice, dar numărul produselor toxice aruncate vor fi diminuate. Majoritatea grupurilor de unităţi chimice îşi intensifică eforturile în vederea reducerii volumului lor de deşeuri, cu atît mai mult cu cît majoritatea au remarcat că această reducere poate fi rentabilă.
Firma Du Pont economiseşte aproape 1 mil. $/an la instalaţia sa din Beaumont, Texas, prin reducerea cu două treimi a deşeurilor sale şi prin micşorarea cantităţii de materii prime utilizate.Noile unităţi adoptă adesea tehnologii proprii, care să le permită în primul rînd o reducere a deşeurilor industriale, în raport cu alte unităţi existente, iar în al doilea rînd să realizeze economii substanţiale. Aceste programe de reducere a deşeurilor sînt cu atît mai rentabile, cu cît costul proceselor de

tratare a deşeurilor şi valoarea amenzilor sînt mai ridicate.
xxxChimie Actualités, **378**, nr.6, 1991, p.3

S.C.

Rectificare şi absorbţie cu pachete structurale. Rectificarea în vacuum a apei grele a pus probleme dificile prin necesitatea de a construi coloane cu un număr foarte mare de trepte de separare. Rezolvarea a fost obţinută cu ajutorul coloanelor cu pachete structurate, care au cunoscut ulterior o continuă perfecţionare.
Astăzi pachetele structurate pot fi confecţionate din diferite materiale, proprietăţile lor fiind prezentate tabelar. Printre principalele caracteristici de importanţă deosebită sînt : valoarea NTSM, reprezentînd numărul treptelor de separare, şi factorul F, care indică pierderea de presiune.
Grupa de pachete structurate MELLAPAK, realizată de firma Sulzer-Chemtech, cuprinde 12 tipuri, care se deosebesc între ele prin unghiul de înclinare al canelurilor faţă de axă. La funcţionarea cu amestecuri corosive şi la temperaturi înalte se folosesc pachete structurate ceramice KERAPAK. Avantajele utilizării pachetelor structurate la operaţiile de rectificare şi adsorbţie din industria chimică sînt exemplificate prin rezultatele obţinute pe o coloană de separare ciclohexanonă dintr-un amestec ciclohexanol-ciclohexanonă şi pe o coloană de separare stiren din amestecul stiren-etilbenzen. În ambele cazuri coloanele MELLAPAK realizează acelaşi număr de trepte de separare cu o înălţime mai redusă a pachetelor şi cu un reflux înjumătăţit, ceea ce duce la o sensibilă reducere a consumului de abur. Aceasta împreună cu sensibila reducere a pierderii de presiune conduc la apreciabile economii de costuri energetice.
În coloanele de adsorbţie pachetele structurate MELLAPAK se remarcă de asemeni prin pierderi reduse de presiune, precum şi printr-un bun transfer de material şi debite mărite. Un progres în domeniul coloanelor cu umplutură îl reprezintă înlocuirea inelelor PALL cu inele MELLARING, care la acelaşi volum, aduc importante îmbunătăţiri în direcţia creşterii capacităţii şi a reducerii pierderii de presiune.
BOMIO, P., GHELFI, L. şi RUTI, A., s.a., Chemische Technik - nr.11/12, 1992, p.409

G.N.

Apa potabilă fără clor. În articol este descrisă o staţie de purificare a apei potabile cu o capacitate de 200 m^3 de apă pe oră cu ajutorul unor membrane de filtrare pe bază de celuloză. Această metodă se înscrie într-un program mai amplu intitulat "Eureka", iniţiat în 1985, ce urmăreşte îmbunătăţirea calităţii apei potabile prin metode nepoluante.
Principiul constă în trecerea apei potabile prin aceste membrane celulozice, constituite din fibre goale în interior şi poroase, capabile să reţină toate impurităţile, cu dimensiuni mai mari de 0,01μ. Aceste impurităţi pot fi materii în suspensie, alge, bacterii, virusuri, precum şi o parte din molecule de substanţe organice.
Responsabilitatea confecţionării acestor membrane revine firmei canadiene Zenon.
Problema ce se pune în ultimul timp este aceea a perfecţionării acestor membrane în vederea eliminării totale a substanţelor dizolvate în apă, cum sînt pesticidele şi nitraţii, pentru utilizarea lor la purificarea apelor reziduale.
De asemenea, se studiază realizarea unor asemenea staţii de purificare mobile, capabile să fi branşate direct la conducta de apă potabilă în cazul unor accidente sau calamităţi.
xxxLa Recherche, **242**, nr.23, 1992, p.400

S.C.

O enzimă care albeşte pasta de hîrtie. Un grup de cercetători de la staţia de tehnologie alimentară INRA din Lille, au izolat o nouă specie bacteriană hiperproductivă de xilanază, enzimă capabilă să albească pasta de hîrtie. Acest tratament biologic al pastei va înlocui avantajos, tehnologiile convenţionale bazate pe compuşi cu clor. Prin hidroliza xilanazelor, componenţii majori ai hemicelulozelor conţinuţi în fibre eliberează brusc derivaţii ligninei, responsabili cu colorarea pastei, în locul lor fiind legate aceste xilanaze. Numeroase industrii lucrează deja cu aceste enzime de origine fungicidă şi bacteriană.
Aceste enzime prezintă o serie de avantaje cum ar fi : nu sînt poluante, au stabilitate bună la temperatură şi o bună activitate în mediu alcalin, ceea ce permite utilizarea lor la nivel industrial.
Procesul de albire cu aceste enzime nu este însă total, deocamdată, fiind necesară şi utilizarea agenţilor cu clor. Procedeul este în curs de perfecţionare, iar în momentul cînd vor fi utilizate curent în producţie aceasta va reprezenta cea mai mare aplicaţie industrială a enzimelor.
xxxLa Recherche, **242**, nr.23, 1992, p.400

S.C.

Emisiile de sulf vor fi micşorate în Finlanda. Neste şi-a continuat programul de reducere de dioxid de sulf la rafinăria sa Porvoo. O nouă instalaţie este pe cale a fi construită pentru desulfurarea gazelor de combustie bogate în sulf, generate în distilăriile în vid din rafinărie şi instalaţiile de bitum.
A fost calculat ca noua instalaţie să micşoreze emisiile de dioxid de sulf cu mai mult de 20% sau de la 1200-1500 t/an la 5600-7200 t/an. Instalaţia este programată să fie completată pe parcursul anului 1992. Proiectul a fost condus de Neste Engineering şi a devenit realizabil în august. S-a refolosit proiectul unei alte instalaţii importante de recuperare a sulfului.
xxxHydrocarbon Processing, ian.1992, p.35

C.I.

Uscătoare de contact. Cerinţele crescute faţă de calitatea produselor, igiena muncii, protejarea mediului şi reducerea consumurilor energetice au dus la creşterea importanţei uscătoarelor de contact.
În industria chimică, uscătoarele de contact prezintă o serie de remarcabile avantaje, cum sînt :
- păstrarea purităţii produsului deoarece în timpul operaţiei de uscare produsul rămîne separat faţă de mediul cald şi de cel exterior;
- produsele cu sensibilitate termică pot fi protejate contra descompunerii prin reducerea presiunii;
- protecţia contra oxidării produsului, posibilitatea recuperării solvenţilor şi evitarea formării amestecurilor explozibile.
În comparaţie cu avantajele, dezavantajele sînt reduse :
- un cost de investiţie relativ ridicat
- un mod de funcţionare precumpănitor discontinuu
- limitarea capacităţii datorită raportului nelinear dintre volumul şi suprafaţa utilajului.
Prezenţa tipurilor de uscătoare de contact în funcţie de soluţiile constructive, condiţiile de funcţionare şi performanţe, înlesneşte selectarea şi adaptarea acestor utilaje pentru materiale cu caracteristici foarte diferite, cum sînt cele aderente, pulverulente, granulate etc. Modul cum sînt realizate avantajele de principiu ale uscării de contact pentru diferitele categorii de produse sînt exemplificate prin tipurile de uscătoare : cu talere şi vacuum, cu gaz inert, pendular, cu vibraţie, conic ş.a.
THARNER, F., Chemische Industrie, nr.1, 1992, p.42

G.N.

Emailul în construcţia de aparate pentru industria chimică. Marea rezistenţă la coroziune şi suprafaţa netedă fac din email un material foarte solicitat în construcţia aparaturii chimice. Deşi acest material are o îndelungată tradiţie, posibilităţile de a i se îmbunătăţi calităţile sînt departe de a fi epuizate. Folosirea emailului în construcţia aparaturii chimice este determinată şi de îmbinarea calităţilor sticlelor silicice de înaltă calitate cu tenacitatea oţelurilor într-un singur material.
Rezultatele ultimelor cercetări în domeniul emailurilor au dus la perfecţionări apreciabile atît în domeniul compoziţiei cît şi în tehnica aplicării pe suportul metalic. Astfel, prin modificări ale compoziţiei de oxizi metalici au putut fi obţinute rezistenţe crescute faţă de coroziunea în mediu bazic odată cu rezistenţa la şoc.
Progresele realizate în procesul emailării au dus la clarificarea cauzelor formării defectelor şi la punerea la punct a metodelor de evitare sau remediere a lor.
Importanţa aparaturii chimice şi perfecţionările aduse emailurilor au făcut ca în ultimii ani pentru controlul calităţii emailării să fie elaborate noi norme DIN/ISO. Conform noilor criterii oţelul suport poate fi extins la temperatura ambiantă pînă la 0,2%, respectiv pînă sticla ajunge din domeniul tensiunii de presiune în domeniul tensiunii de întindere (tracţiune).
De asemenea, limita superioară a temperaturii de funcţionare a aparaturii chimice emailate a ajuns la 300^{0}C. Această limită este adesea determinată nu de email ci de alte componente ale aparaturii, ca de exemplu materialele de etanşare.
Proprietăţile îmbunătăţite au făcut posibilă mărirea dimensiunilor aparaturii emailate, a căror limitare este acum cel mai adesea determinată de volumul cuptoarelor de coacere.
Noile perfecţionări au deschis noi posibilităţi şi tehnicilor de supraveghere şi automatizare a produselor tehnologice. Astfel, senzori şi benzi conductoare incluse şi protejate în stratul de email pot asigura o continuă măsurare a *p*H-ului, temperaturii şi gradului de umplere din recipient, precum şi începutul unei deteriorări a stratului de email.
ERNST, E., Chemische Industrie, nr.2, 1992, p.52

G.N.

Eliminarea prin extracţie cu solvent pe bază de membrane a poluanţilor organici prioritari din curentele reziduale apoase. Tehnica recent dezvoltată cu solvent prin intermediul membranelor microporoase nedispersive a fost folosită pentru eliminarea simultană a unor poluanţi organici principali din curenţii reziduali apoşi. Membranele pe bază de fibre hidrofobe microporoase goale în interior au o suprafaţă de contact mai mare decît în procedeul de extracţie convenţional. Poluanţii care se extrag sînt : fenol, 2-clorofenol, nitrobenzen, toluen şi acrilonitril. Solvenţii de extracţie sînt : metilizobutilcetonă (MIBK), izopropil acetat(IPAc) şi hexan. S-a măsurat coeficientul de distribuţie pentru fiecare poluant în fiecare solvent într-un interval mare de concentraţie. S-a cercetat eliminarea următorilor poluanţi organici (ţinînd cont de concentraţia lor în faza apoasă): fenol (500 mg/l); 2-clorofenol (1241 mg/l), nitrobenzen (604 mg/l) toluen (216,5 mg/l) şi acrilonitril (3627 mg/l).
Studiile efectuate au indicat metilizobutilcetona ca solvent pentru extracţia fenolului şi 2-clorofenolului şi toluenul pentru nitrobenzen. Sînt prezentate membranele, şi proprietăţile lor.
CHANG H.YUN, Ind.Eng.Chem.Res., **31**, 1992, p.1709

M.C.

REVISTA DE CHIMIE

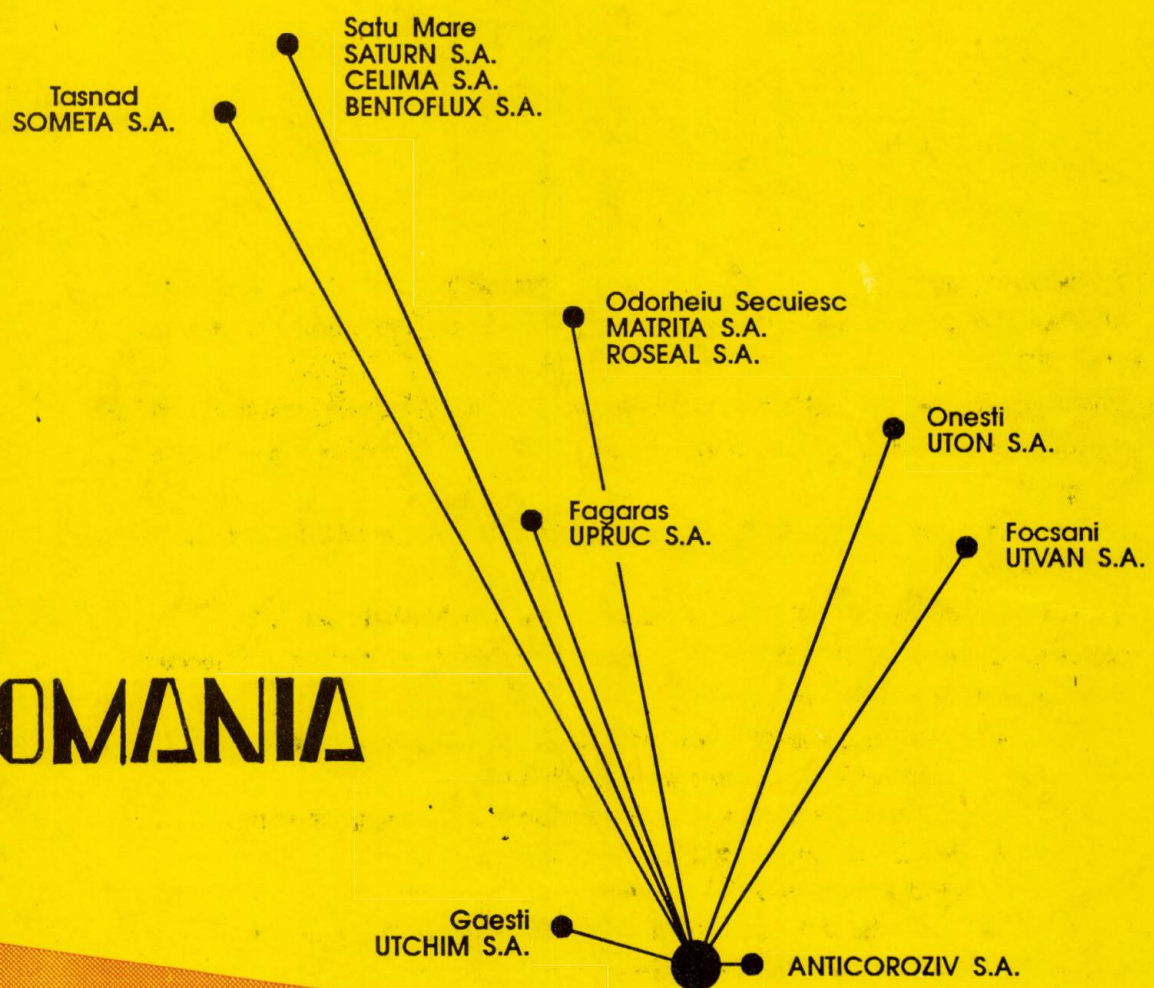
Redacţia : CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, sector VI, 77131, C.P. 12 - 202,
telefon 637.25.93 sau 637.65.00 int21,
cont virament 301.45.07.01., B.C.Română, filiala sector VI.
Grafica: C.Gherase; corectura:Amelia Constantinescu

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei.

SOMUC S.A.

SOCIETATEA COMERCIALA
SOMUC S.A.
REGISTRUL COMERTULUI J40/351/1991

Un grup de producatori experimentati, asociati ai firmei SOMUC S.A. Bucuresti, in producerea si desfacerea de utilaje si echipamente pentru industria chimica, petrochimica si alimentara, va propune o gama larga de servicii.
Punem la dispozitia dv. intregul ansamblu al posibilitatilor noastre.
Produsele noastre au fost solicitate si achizitionate in vederea realizarii unor investitii in Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastra cuprinde o gama larga de produse executate atit in conceptie proprie, cit si dupa documentatii tehnice furnizate de beneficiar.

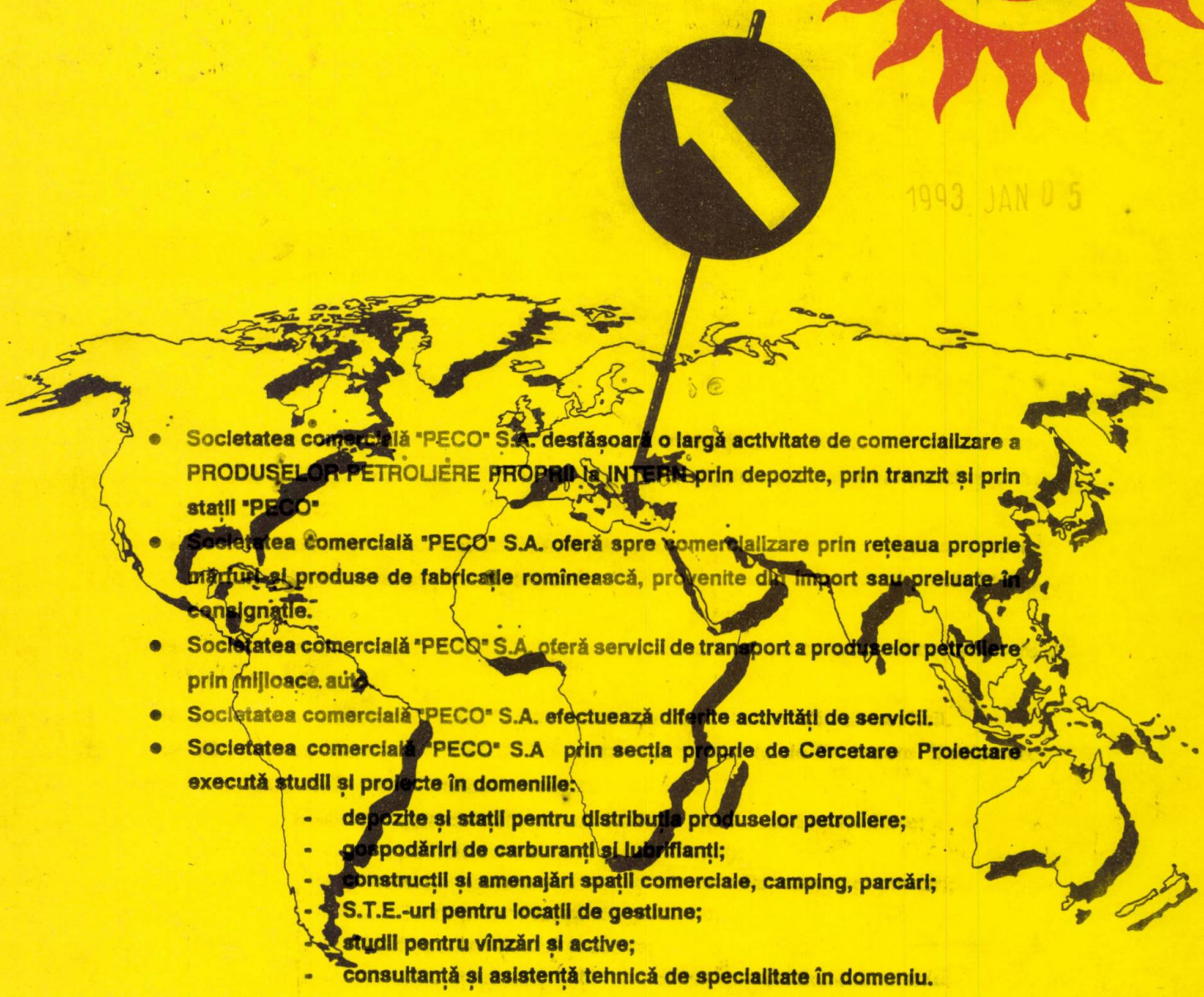


BUCURESTI - SOMUC S.A.
Bd. Th. Pallady nr. 313; sector 3; cod 74584
telefon: 305420; telex: 11607

«PECO» S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE ROMÂNEȘTI

1993 JAN 05



- Societatea comercială "PECO" S.A. desfășoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE PROPRII la INTERN prin depozite, prin tranzit și prin stațiile "PECO"
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin rețeaua proprie mărfuri și produse de fabricație românească, provenite din import sau preluate în consignație.
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.
- Societatea comercială "PECO" S.A. efectuează diferite activități de servicii.
- Societatea comercială "PECO" S.A prin secția proprie de Cercetare Proiectare execută studii și proiecte în domeniile:
  - depozite și stații pentru distribuția produselor petroliere;
  - gospodăriri de carburanți și lubrifianți;
  - construcții și amenajări spații comerciale, camping, parcări;
  - S.T.E.-uri pentru locații de gestiune;
  - studii pentru vînzări și active;
  - consultanță și asistență tehnică de specialitate în domeniu.

TEL: (01) 613-3810
FAX: (01) 613-8112
FAX: (01) 615-2365
TLX: 10 739 A

STR. GENERAL BUDIŞTEANU 11bis
BUCUREŞTI, sector 1